Aus dem Agrikulturchemisch. und bakteriol. Institut

Die Phosphorsäure des Bodens im Vergleich zur Phosphorsäure der Rohphosphate in Bezug auf ihre Löslichkeit durch verschiedene Pflanzen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Kurt Lebus

aus Bremen

Promotion: 28. November 1925

DÜSSELDORF 1925

Druckerei des Verkehrs-Verlags G. m. b. H., Düsseldorf 116

Rigorosum: 15. Juli 1925.

Referent:

Professor Dr. Ehrenberg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

INHALT

A. Vorkommen der Phosphorsäure.

Seite

I. Als Apatit.

a) In Lagern:

1. Kanada 3
2. Norwegen 3
3. Schweden 3
4. Spanien 3

b) In unverwitterten Gesteinsresten 3

II. Als Verwitterungsprodukt.

a) Durch direkte Ablagerung 4

b) Nach dem Durchwandern von Tierkörpern . . . 4

1. Koprolithen 4
2. Guano 4
3. Phosphat 4

Ueberwasserbildung 5

Unterwasserbildung 5

III. Als organische Phosphorsäure.

a) Im Moorboden 6

b) Im Mineralboden 10

IV. Infolge Anreicherung des Bodens durch Düngung.

a) Die festlegende Kraft des Bodens für Phosphorsäure im allgemeinen und die der einzelnen Bodenbestandteile im besonderen 11

b) Der Einfluß der Düngemittel 18

c) Der Einfluß der Temperatur 19

d) Der Einfluß der Zeit 19

V. In der Bodenlösung 20

B. Die Löslichkeit der Phosphorsäure.

I. Allgemeines 25

II. Die Löslichkeit in Wasser.

a) Rohphosphate 27

b) Natürliche Bodenphosphorsäure 28

c) Aus der Düngung festgehaltene Phosphorsäure 28

III. Die Löslichkeit in Säuren.

a) Aus der Düngung festgehaltene Phosphorsäure 29

b) Bodenphosphorsäure 30

c) Rohphosphate 32

C. Die Ausnutzung der Rohphosphat- und Bodenphosphorsäure.

I. Die Entwicklung der Rohphosphatfrage 36

II. Die Abhängigkeit der Rohphosphatausnutzung von der Art:

a) der Rohphosphate 38

b) des Bodens 42

c) der Nebendüngung 44

Seite

III. Die Abhängigkeit der Bodenphosphorsäureausnutzung:
a) von der Art des Bodens 48
b) von der chemischen Zusammensetzung 48
c) von der physikalischen Beschaffenheit 49

IV. Die Abhängigkeit der Pflanzen, die Phosphorsäure auszunutzen:
a) von dem Verlauf der Nährstoffaufnahme 50
b) von der Art der Wurzelausscheidung 52
c) von der auflösenden Kraft der Bakterien 54

V. Die Löslichkeit in chemischen Agentien im Vergleich zu der Löslichkeit durch die Pflanzen 56

VI. Die Ausnutzung der Phosphorsäure der Rohphosphate bzw. des Bodens durch Versuche mit
a) Gramineen:
1. Hafer 60
2. Weizen 63
3. Gerste 64
4. Roggen 64
5. Hirse 65
6. Mais 65

b) Leguminosen:
1. Lupinen 66
2. Klee 67

c) Gramineen — Leguminosen:
1. Hafer-Wicken 68
2. Hafer-Lupinen 68
3. Hafer-Erbsen 68
4. Gerste-Erbsen 70
5. Gerste-Hafer-Erbsen 70
6. Gerste-Hafer-Erbsen-Lupinen 70

d) Polygonaceen:
1. Buchweizen 71

e) Polygonaceen — Gramineen:
1. Buchweizen-Weizen 72

f) Polygonaceen — Leguminosen:
1. Buchweizen-Lupine 72

g) Cruciferen:
1. Senf 73

h) Cruciferen — Gramineen:
1. Hafer-Senf 73

i) Cruciferen — Gramineen — Leguminosen — Linaceen:
1. Senf-Hafer-Rotklee-Lein 76

k) Verschiedene Pflanzen 77

D. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung . 78

A. Vorkommen der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist über die ganze Erdoberfläche weit verbreitet. Sie findet sich in allen Gesteinen, im Ackerboden, in den Gewässern, sowie in Pflanze und Tier. Durch Konzentration haben sich in vielen Fällen Phosphatlagerstätten gebildet.

I. Als Apatit.

Alle Phosphatvorkommen leiten sich von dem Apatit ab, der Form, in der sich die Phosphorsäure in den Urgesteinen befindet. Bei der Erstarrung dieser Gesteine ist er aus der feurig flüssigen Masse auskristallisiert. Er findet sich in dieser Form in geringen Mengen im Granit, Syenit, Gabbro, Diorit usw. Abbauwürdige Vorkommen weisen hauptsächlich Kanada, Norwegen, Schweden und Spanien auf.

a) In Lagern:

1. Kanada. Die Vorkommen in Kanada sind gangartig, der Apatit zeichnet sich gegenüber anderen Vorkommen durch seinen Fluorgehalt aus. Die Entstehung erfolgte nach Stutzer[1] durch einmaliges Eindringen einer konzentrierten Lösung in Gangspalten und linsenförmige Hohlräume. An einzelnen Stellen tritt das Mineral in festen kristallinen oder grobkörnigen Massen auf. Es werden oft sehr schöne Kristalle von bemerkenswerter Größe gefunden. Der Gehalt an Phosphorsäure beträgt etwa 40%.

2. Norwegen. Die Apatitlagerstätten Norwegens sind ebenfalls gangartig, und zwar finden sie sich in Verbindung mit Gabbrogesteinen. Der Apatit dieser Vorkommen unterscheidet sich von dem kanadischen dadurch, daß das Fluor fast ganz durch Chlor ersetzt ist. Das Mineral ist vorwiegend nicht kristallisiert und in der Farbe sehr verschieden.

3. Schweden. Die Mächtigkeit der schwedischen Apatitgänge ist nur gering, die Struktur ist feinkörnig.

4. Spanien. Als Imprägnation eines Eruptivgesteines findet sich der Apatit am Cabo de Gata in Spanien. Es ist hier ein Trachyt in abbauwürdiger Menge mit Fluorapatit imprägniert.

b) In unverwitterten Gesteinsresten.

In der Form dieser Ursprungsmaterialien findet sich die Phosphorsäure im Boden noch in unverwitterten Gesteinsresten, diese spielen jedoch im Ackerboden als Phosphorsäurequelle für die Pflanzen nur eine ganz untergeordnete Rolle, da der im Innern von Mineralien eingeschlossene Teil den Pflanzenwurzeln nur sehr schwer

[1] O. Stutzer: Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze, Berlin 1911. I. Teil, S. 431.

zugänglich ist und der etwa durch Verwitterung freigelegte Teil der Apatitkristalle sehr bald den Umwandlungen durch die Atmosphäre unterliegt.

II. Als Verwitterungsprodukt.

a) Durch direkte Ablagerung.

Die die Ackerböden bildenden mechanischen Umlagerungen der Gesteine waren von chemischen Umsetzungen begleitet. Die durch die Agentien des Bodens und der Verwitterung gelöste Phosphorsäure wurde von dem Boden festgelegt und auch in fein verteiltem Zustande niedergeschlagen. Die diesen Vorgang bestimmenden Basen sind in der Regel Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Tonerde.

b) Nach dem Durchwandern von Tierkörpern.

Die Phosphorsäure des Verwitterungsmaterials wurde von den Pflanzen aufgenommen und gelangte so in die Körper der Tiere. Während die Pflanzen und die niederen tierischen Organismen sich größtenteils die mineralischen Phosphate direkt nutzbar machen, ziehen fast alle übrigen Lebewesen es vor, sich in der Hauptsache der von den Pflanzen zu organischen Formen umgebildeten Phosphorsäure zu bedienen. Untersuchungen von A. Köhler[1], G. Fingerling[2], F. Honcamp[3] u. a. haben ergeben, daß aber auch der tierische Organismus die Fähigkeit besitzt, seinen Bedarf an Kalk und Phosphorsäure aus anorganischen Verbindungen zu entnehmen.

1. Koprolithen. Der eine Teil der von den Tieren mit der Pflanzennahrung aufgenommenen Phosphorsäure wurde in den Exkrementen wieder ausgeschieden. Die sogenannten echten Koprolithen der Juraformation, die z. B. an der Südküste Englands gefunden werden, sind derartige Ausscheidungen längst verschwundener Saurier. Der andere Teil der Phosphorsäure wird von den Tieren zum Aufbau der Organe verwendet und an mehr oder weniger eng begrenzten Stellen, vor allem in den Knochen, aufgespeichert. Dort, wo auf dem Festlande Tiere in großen Mengen verendeten, was zumal in der Jurazeit geschah, entstanden gewaltige Knochenanhäufungen. Man findet sie in Höhlen als abbauwürdige Phosphatlagerstätten und verstreut in Form von Nestern als rundliche und längliche Gebilde, den sogenannten falschen Koprolithen, deren Oberfläche aus fast reinem phosphorsaurem Kalk besteht, während das Innere Kalk und Tierreste enthält.

2. Guano. Eine besondere Stellung unter den durch die Tiere gebildeten Phosphatlagerstätten nimmt der Guano ein, womit man organische Ablagerungen bezeichnet, die außer Kalziumphosphat noch Ammonium- und Magnesiumphosphat sowie Tierreste enthalten. Sie entstehen in regenarmen Gegenden durch Ansammlung von Kadavern und Exkrementen, vor allem von Seevögeln und Seetieren sowie

[1] A. Köhler: Landw. Vers.-Stat. 61 (1905), 451; 65 (1907), 349.
[2] G. Fingerling: Biochem. Zeitschr. 38, 448.
[3] F. Honcamp: Landw. Vers.-Stat. 93 (1919), 121.

bisweilen auch Fledermäusen. Die Guanolager konnten sich nur da erhalten, wo ein regenarmes Klima herrschte, bzw. gelegentlich in Höhlen. Derartige Vorkommen finden sich an der Küste von Peru und Chile, auf den Pingouins-Inseln, in Patagonien, in Porto-Rico, Texas, in Südafrika usw. Die Mächtigkeit der einzelnen Guanolager ist sehr verschieden. Der Guano besteht aus Harnsäure, Oxalsäure, Fettsäuren, Harz sowie anderen stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Verbindungen, ferner aus Phosphorsäure, die an Kalk, Magnesia, Ammoniak gebunden ist, Kali und aus Kieselsäure.

Die so abgelagerten Substanzen zersetzen sich schnell durch Niederschläge und Ueberflutungen. Ein Teil der Zerfallsprodukte, wie Wasser, Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak verdunstet, die löslichen Salze werden fortgeführt. Die schwerer löslichen Substanzen, vor allem der dreibasisch phosphorsaure Kalk bleiben als Phosphat-Guano zurück. Zu dieser Gruppe von Vorkommen gehören der Howland-, Backer-, Malden-Guano. Der Mejillones-Guano ist dadurch bemerkenswert, daß die Phosphorsäure nicht allein als dreibasisch phosphorsaurer Kalk, sondern teilweise auch als zweibasisch phosphorsaurer Kalk oder zwei- und einbasisch phosphorsaure Magnesia vorliegt. Je nach ihrem Stickstoff- und Phosphorgehalt bezeichnet man diese Bildungen als Phosphat-Guano oder Guano-Phosphat.

3. Phosphat. Aus dem Guano konnten sich Phosphatlagerstätten größeren Umfanges bilden, wenn der Untergrund aus Kalkstein bestand, der die löslichen Phosphatverbindungen aufnahm und sich mit ihnen zu unlöslichem Trikalziumphosphat verband. Derartige Vorkommen finden sich in sehr großer Zahl in der Südsee. Erwähnt seien die früher deutschen Inseln Nauru und Ocean-Island, die aus Korallenkalk bestehen und die tertiären Hard-rock-Phosphate von Florida.

Aehnliche Vorgänge, die eine Anreicherung der Phosphorsäure zur Folge haben, spielen sich auch im Meere ab. Der phosphorsaure Kalk der Organismen gelangt durch Verwesung und Auflösung ins Wasser und kann durch Ausfällung mit den Sedimenten am Boden des Meeres abgesetzt werden. Diese Ablagerungen finden wir in unseren heutigen Sedimentgesteinen, den Sandsteinen, Tonschiefern und Kalksteinen. Häufig kommen in diesen größere Massen von Phosphatknollen vor. Diese sind sehr weit verbreitet und finden sich z. B. in den obersilurischen Schiefern des Vogtlandes, ferner in abbauwürdiger Stärke in devonischen Tonschiefern von Tennessee. Die Phosphatvorkommen von Algier und Tunis sind primäre sedimentäre Ablagerungen in einem flachen Becken. Die primären Phosphatkalke von Orville und Beauval sind in ähnlicher Weise entstanden.

Es mag an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei fast allen Phosphatlagerstätten ein Wandern der Phosphorsäure beobachtet werden kann. Der Auslaugung der Phosphorsäure folgt

später eine Konzentration. Durch diesen Vorgang erklärt sich größtenteils die Entstehung der Phosphatlagerstätten Belgiens. In Tennessee haben ähnliche Umstände zur Bildung der Phosphattuffe geführt.

Außer diesen Bildungen chemischer Umlagerungen finden sich auch solche, die ihre Entstehung mechanischen Umlagerungen ursprünglich sedimentärer organischer Phosphate verdanken. Die bedeutendsten dieser Art sind die Pebble-Phosphate in Florida und das Carolina-Phosphat.

Ebenso wie die anorganischen haben auch die aus der organischen Welt stammenden Phosphatvorkommen unter dem Einfluß von mechanischen und chemischen Kräften an der Bildung unserer Ackerböden teilgenommen. Die Phosphorsäure organischen Ursprungs hat hierbei durch Lösung und Ausscheidung ähnliche Umwandlungen erlitten wie die aus den Ursprungsgesteinen stammende. Sie hat ebenfalls zur Entstehung der Bodenphosphorsäure beigetragen.

Die sämtlichen bisher genannten Phosphate organischer oder anorganischer Bildung werden als Rohphosphat je nach ihrer Eignung abgebaut und finden unmittelbar oder nach entsprechender Aufbereitung zur Düngung Verwendung. Sie bestehen in der Hauptsache aus dreibasisch phosphorsaurem Kalk.

III. Als organische Phosphorsäure.

Gegenüber diesen Formen der Phosphorsäure nehmen die heute noch durch die Lebewesen gebildeten organischen Verbindungen eine besondere Stellung ein. Sie sind außerordentlich mannigfaltig. In der Hauptsache sind es phosphorhaltige Eiweißverbindungen, wie Phosphatide, Lecithine u. a.

Dem Umstand, daß sich die organische Phosphorsäure in ungemein vielfältigen und verwickelten Verbindungen vorfindet, ist es zuzuschreiben, daß sie erst in neuerer Zeit die ihr zukommende Beachtung gefunden hat.

a) Im Moorboden.

Bereits Mulder[1] wies auf die komplizierte Natur der Humus- oder Mullkörper hin. Grandeau[2] bestärkte diesen Hinweis gelegentlich seiner Darstellung der matière noire. Bei der genaueren Untersuchung von Mullkörpern, die er nach Grandeau herstellte, fand dann Eggertz[3], daß der Phosphor nicht in Form von gebundener Phosphorsäure vorhanden war, da sich diese bereits bei der Vorbehandlung mit Salzsäure hätte lösen müssen, sondern daß sich der Phosphor als Bestandteil der organischen Substanz in den Mullkörpern befinden müsse. Bei Kulturversuchen mit einem Boden, der durch verdünnte, zwei- oder vierprozentige Salzsäure in der

[1] G. I. Mulder: Versuch einer allgem. phys. Chem., Vieweg & Sohn 1844. I. Hälfte, S. 171 bis 187.

[2] Grandeau: Landw. Vers.-Stat. 15 (1872), 303.

[3] C. G. Eggertz: Meddelanden fran Konigl. Landsbruks-Akademiens Experimentalfält. 3 (1888), 1; vgl. Biedermanns Centralbl. 18 (1889), 75.

Kälte seiner leichtlöslichen Nährstoffe beraubt war, fand Eggertz[1], daß sich derselbe den Pflanzen gegenüber als vollkommen steril verhielt[2]. Es zeigte sich nun, daß die für die Pflanzen unzugänglichen Nährstoffe schon nach kurzer Zeit, z. B. nach Verlauf einer Vegetationsperiode für Hafer, nicht für Gerste und Wicken, teilweise in wirksamere Formen übergingen. Wahrscheinlich wird dieser Vorgang durch eine Oxydation der Mullkörper verursacht. Die Hauptquelle zur Bildung der natürlichen Nährstoffe der Kulturpflanzen sieht Eggertz mehr in der Oxydation der Mullkörper als in den mineralischen Phosphaten und Silikaten.

Wicklund[3] konnte durch Wiederholung der Extraktion oder durch Erhöhung der Konzentration des Extraktionsmittels (von vier- bis auf zehnprozentige Salzsäure) aus Erdboden immer neue Mengen Phosphorsäure in Lösung bringen. Seine Untersuchungen über das Verhältnis des auf solche Art löslichen Teiles der Phosphorsäure zu der vorhandenen gesamten Menge des Phosphors ergaben, daß bei manchen Moorbodenarten fast die ganze Menge des Phosphors in Salzsäure löslich war, bei den meisten dagegen die in Salzsäure gelöste Phosphorsäuremenge einen nicht so hohen Anteil der gesamten Phosphorsäure (Aschenphosphorsäure) ausmachte. Im übrigen schließt sich Wicklund der Ansicht von Eggertz an, wonach der Phosphor an der Zusammensetzung der Mullkörper beteiligt sei.

Einen weiteren Fortschritt brachten die Versuche Schmoegers[4]. Er vermutete, daß der durch Salzsäure aus Moorsubstanzen nicht ausziehbare Teil der Phosphorsäure eine nukleinartige Verbindung sein könnte.

Die Untersuchung mehrerer Mullkörper ergab:

Gesamtphosphorsäure	0,320%
Phosphorsäure in Salzsäure löslich nach dem Dämpfen	0,320%
Phosphorsäure in Salzsäure löslich im unversehrten Moor	0,178%

Die Mullkörper zeigten also die gleiche Eigenschaft wie die Nukleine, indem sie beim Erhitzen mit Wasserdampf Phosphorsäure abspalteten.

B. Tacke[5] stellte dann fest, daß sich die Löslichkeit der Phosphorsäure der Moorerde durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur steigern ließ. Die den Pflanzen als Phosphorsäurequelle zur Verfügung gestellte Moorerde brachte um so höhere Erträge, je höher die Temperatur war, bei der der Versuchsboden vorher getrocknet worden war. Schon durch geringe Wärme läßt sich demnach die Bindung der Phosphorsäure an den Moorboden lösen. Diese eigentümliche Eigenschaft der Phosphorsäure im Moorboden

[1] Eggerts: a. a. O.
[2] Wahrscheinlich ist der Boden durch die Behandlung mit Salzsäure „mineralsauer" geworden.
[3] Wicklund: Landw. Jahrb. 20 (1891), 909.
[4] Schmoeger: Ber. D. Chem. Ges. 26 (1893), 386.
[5] B. Tacke: Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur Nr. 12, 1894; vgl. Biedermanns Centralbl. 24 (1895). 82.

wird durch folgenden Versuch[1] auf das beste gekennzeichnet. Als Versuchspflanze diente die Peluschke, als Versuchsboden ein Hochmoorboden mit 0,14% Phosphorsäure. Das Ernteergebnis war das folgende:

Nr. des Gefäßes	Art der Vorbereitung des Bodens	Geerntete Trockensubstanz pro Gefäß g	Prozentgehalt der Trockensubstanz an Phosphorsäure %	Gesamtmenge an Phosphorsäure in der Ernte mg
1	Boden frisch eingefüllt	11,62	0,29	34
2		15,65	0,29	45
3	Boden bei niedriger Temperatur getrocknet (durchschn. 50° 2x12 Std.)	59,98	0,49	294
4	Boden bei höherer Temperatur getrocknet (wie Nr. 3, dann 2x12 Std. bei 100°)	33,16	1,11	368
5		30,10	1,18	355
6	Boden bei 180° getrocknet (2x12 Std.)	48,9	1,04	455

In diesem Falle hat das Austrocknen des Moores bei niedriger Temperatur den Ernteertrag um das Vierfache erhöht. Den Umstand, daß bei höheren Temperaturen eine Steigerung der Ernteerträge nicht mehr eintrat, obwohl noch erhebliche Mengen Phosphorsäure an die Wurzeln abgegeben worden sind, erklärt Tacke dadurch, daß durch die größere Wärme die Phosphorsäure zwar zugänglicher gemacht worden ist, aber gleichzeitig ungünstige Veränderungen im Boden verursacht worden sind. Der Grund für das Verhalten der Phosphorsäure ist wohl lediglich in dem chemischen Verhalten dieser Böden zu suchen. Bestimmte Reagentien, z. B. stark verdünnte Lösungen von neutralem oxalsauren Ammon, lösen bei tagelanger Einwirkung auf das frische Moor nur Spuren von Phosphorsäure, während bei Einwirkung auf getrocknetes Moor recht bedeutende Mengen frei werden. Tacke[2] begründet diese Erscheinung folgendermaßen:

[1] B. Tacke: Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur 12 (1894), 357.

[2] S. a. B. Tacke und H. Immendorff: Landw. Jahrb. 27 (IV. 1898), 338 bis 348.

1. „Der Moorboden enthält in ursprünglichem Zustand wenig oder gar keinen Phosphor in Form von Phosphorsäure, sondern nur Phosphor in organischen Verbindungen." Sind nun diese oben erwähnten Auffassungen von Eggertz, Wicklund und Schmoeger zutreffend, „so müssen die betreffenden organischen Verbindungen von außerordentlich labiler Art sein, da sie bereits bei niedrigen Temperaturen oder durch Austrocknen gespalten werden. Unter Umständen wäre die Entstehung von Phosphorsäure aus denselben von der Gegenwart von Sauerstoff abhängig.

2. Der Moorboden enthält wie alle übrigen humosen Bodenarten Humusverbindungen von eigenartigem chemischen Verhalten, sogenannte Kolloidstoffe, die ein außerordentlich starkes Bindungs-[1] vermögen für gewisse Substanzen besitzen, so daß diese durch eine Reihe von Lösungsmitteln den kolloiden Komplexen des Bodens nicht entzogen werden können. Diese Ansicht hat namentlich van Bemmelen[2] vertreten und durch eine Reihe wertvoller Untersuchungen zu stützen gesucht. Werden die kolloiden Komplexe durch irgendwelchen Eingriff zerstört, so werden die betreffenden gebundenen[1] Substanzen löslich. Als eine Wirkung dieser Art ist der Verlust von Hydratwasser, also von fester gebundenem Wasser des kolloiden Komplexes denkbar, wie er beim Austrocknen eintreten kann, und in so höherem Grade eintreten wird, je länger und stärker das Austrocknen betrieben wird, ferner die Einwirkung von Sauerstoff, Erwärmung usw.

3. Durch das Erhitzen des Moorbodens entstehen, worauf gewisse Beobachtungen deuten, mit oder ohne Einwirkung des Luftsauerstoffs, Verbindungen von stärker saurer Beschaffenheit, die auf die vorher in unlöslichem Zustand vorhandenen Phosphorsäureverbindungen aufschließend wirken, sie in löslichere Form überführen."

Und aus weiteren Versuchen[3] schließt Tacke, daß der Phosphor oder die Phosphorsäure des Moorbodens „einmal in einer Verbindung, die zwar im natürlichen Boden ziemlich beständig ist, aber leicht durch gewisse Prozesse (Austrocknen) löslich wird, und dann in einer Verbindung, die auch nach dem Austrocknen des Bodens verhältnismäßig schwer löslich bleibt", vorhanden ist.

P. Ehrenberg[4] ist der Ansicht, daß „ein unter Umständen allerdings sehr erheblicher Teil des im Moor in Form von Phosphorsäure oder anderweit vorhandenen Phosphors von den Humuskolloiden gebunden ist und durch Austrocknen und ähnliche, die kolloiden Eigenschaften herabmindernde Eingriffe leichter löslich wird".

[1] Im Text steht „Absorption" bzw. „absorbierten".
[2] M. van Bemmelen: Landw. Vers.-Stat. 352 (1890).
[3] B. Tacke: Landw. Jahrb. 27 (IV, 1898), 336.
[4] P. Ehrenberg: Die Bodenkolloide. Dresden und Leipzig 1922. S. 226.

b) Im Mineralboden.

Auch in den normal zusammengesetzten Böden ist nach der Ansich von I. Dumont[1] die Phosphorsäure nicht ausschließlich in der Form mineralischer Verbindungen enthalten, sondern zum Teil, wenn auch in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen, an die Humusstoffe (ursprüngliche und abgeleitete), gebunden. Dumont stützt für diese Anschauung sich auf die Arbeiten von Berthelot und André, wonach die zusammengesetzten Phosphorverbindungen eines Bodens von Meudon ebensoviel Phosphor wie die präexistierenden Phosphate enthielten; ferner auf Snyder, der von einem Prärieboden der Vereinigten Staaten berichtet, in welchem sich ungefähr ein Viertel der organischen Substanz im Zustande von Humaten befand, die 7,5% Kali und 12,17% Phosphorsäure enthielten. Dumont sieht allein in dem beständigen Auftreten von Phosphor in der dem Erdreich durch Behandeln mit Alkalien entzogenen Humussubstanz schon einen genügenden Beweis für das Vorhandensein der organischen Phosphorverbindungen in der Ackererde selbst. „Diese Verbindungen können zweierlei Ursprungs sein. Entweder sie resultieren aus dem mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Abbau nuklein- oder lecithinreicher Pflanzenreste — ursprünglich in dem Organismus bereits fertig gebildete Phosphorhumusverbindungen —, oder sie sind durch direkte Vereinigung der Humusstoffe mit den im Bodenwasser enthaltenen löslichen Phosphaten entstanden — sogenannte künstliche Phosphorhumusverbindungen". Dumonts Untersuchungen ergeben, „daß die Phosphorhumusverbindungen des Bodens gebildet werden einerseits durch die bindende[2] Wirkung, welche der Humus den im Bodenwasser gelösten Phosphaten gegenüber ausübt, anderseits durch die Reaktion dieser Phosphate auf die Alkali-Humate, welche auf natürlichem Wege durch die chemische Aktivität der Ackererde entstehen".

Auch K. Aso[3] spricht die Ansicht aus, daß die Phosphorsäure im Boden in organischen und in anorganischen Formen vorkommt, und daß die Hauptmenge der im Boden enthaltenen organischen Phosphorsäure als Nuklein und nur ein sehr geringer Teil als Lecithin vorkommt. Entstanden sind beide Formen teils durch die Bodenbakterien, teils durch absterbende Pflanzenwurzeln und -überreste. Die organische Phosphorsäure läßt sich durch Brennen in löslichere Formen überführen.

Nach I. Stoklasa[4] ist in allen adsorptiv gesättigten, gut mechanisch bearbeiteten und gut gedüngten, fruchtbaren Böden, die schwach alkalisch sind, das Phosphorsäureanhydrid meistens in organischer Form vorhanden. In weniger fruchtbaren oder unfruchtbaren Böden dagegen größtenteils in anorganischen Formen. Dies

[1] I. Dumont: Compt. rend. 143 (1906), 186; vgl. Biedermanns Centralbl. 36 (1907), 433 bis 434.

[2] Im Text steht „absorbierende".

[3] K. Aso: Zeitschr. für angew. Chem. 2 (1905), 1396.

[4] I. Stoklasa: Biochem. Kreislauf des Phosphations im Boden. Jena 1911.

ist namentlich bei Böden der Fall, die nur geringe Mengen organische Substanz und Bakterien aufweisen. Eine Ausnahmestellung nehmen die adsorptiv ungesättigten Humusböden ein. Zwar enthalten die Humuskolloide den Phosphor auch in organischer Form, aber die Böden sind sauer und für gewöhnlich in keiner guten Kultur.

Schließlich seien noch die Untersuchungen von I. Seißl[1] erwähnt. Er fand bei der Untersuchung von 24 Bodenproben in den geglühten Böden einen höheren Gehalt an Salpetersäure löslichen Phosphorsäure als in den nicht geglühten Böden. Der Mehrgehalt betrug im Mittel 35,33%, also rund ein Drittel der gesamten Phosphorsäuremenge. Seiner Ansicht nach besteht diese organisch gebundene Phosphorsäure in der Form von phosphorsäurehaltigen Eiweißstoffen oder in der Form von Lecithinen, bzw. Phosphatiden von wechselnder Zusammensetzung in den unteridischen Pflanzenteilen, die als Wurzel im Boden zurückgelassen werden, beim Hackfruchtbau als Blätter untergepflügt werden oder die man als Stroh mit dem Stalldünger dem Boden einverleibt. Sicherlich finden sie sich auch in den abgestorbenen Leibern von Insekten, Schnecken, Würmern und dergleichen, die in großer Zahl im Erdboden vorhanden sind.

IV. Infolge Anreicherung des Bodens durch Düngung.

Außer diesen beiden Phosphorsäurevorkommen, die ihr Entstehen der Verwitterung und der Tätigkeit der Organismen verdanken, gibt die Düngung, allerdings nur den Kulturböden, neue Phosphorsäure. Seit ältester Zeit versucht der ackerbautreibende Mensch dem Boden durch Zugabe von Dünger verschiedener Art höhere Ernten abzuringen.

a) Die festlegende Kraft des Bodens für Phosphorsäure im allgemeinen und die der einzelnen Bodenbestandteile im besonderen.

Es ist heute eine bekannte Tatsache, daß die in einer Düngung gegebenen Nährstoffe von den Pflanzen nur in einem verhältnismäßig geringen Grade aufgenommen werden und der Rest im Boden verbleibt. Bei Superphosphat wird z. B.[2] durch die erste Ernte nur ein Teil der dargebotenen Phosphorsäure, 5 bis 10%, selten wohl (bei Getreide) über 20%, dem Boden wieder entnommen. Der Hauptteil, also etwa 80 bis 90% bleibt im Boden zurück und kann erst in den folgenden Vegetationsperioden von den Pflanzen aufgenommen werden. Doch zeigt sich hier, daß die im Boden verbliebene Phosphorsäure meistens nicht mehr zur Erzielung einer Höchsternte ausreicht, so daß man vorzieht, durch eine neue Superphosphatdüngung den Höchstertrag zu sichern.

---

[1] I. Seißl: Zeitschrift für das Landw. Versuchswesen in Oesterreich 20 (1917), 212.

[2] Emmerling: Landw. Vers.-Stat. 52 (1899), 65.

Man muß also demnach annehmen, daß erhebliche Teile der in der Düngung gegebenen Phosphorsäure in schwerer lösliche und darum auch für die Pflanzen schwerer aufnehmbare Verbindungsformen übergehen. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit, mit der sich dieser Vorgang im Boden vollzieht, ist allerdings verschieden und richtet sich nach der Natur des Bodens, des Düngemittels, sowie anderen äußeren Verhältnissen[1].

Die Aufnahmefähigkeit des Bodens für Phosphorsäure ist begrenzt und bei den einzelnen Bodenarten verschieden. So schreibt W. Pillitz[2] auf Grund seiner Untersuchungen: „Jede Ackererde besitzt in bezug auf Kali-, Ammon- und Phosphorsäurebindung[3] einen bestimmten Aussättigungspunkt, über welchen hinaus eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfindet, vorausgesetzt, daß neutrale Lösungen angewendet werden." ... „Zur Aussättigung einer gegebenen Ackererde ist eine gewisse minimale Konzentration der Flüssigkeit erforderlich. Dieses Minimum dürfte bei verschiedenen Erdarten verschieden sein."

Nach O. Schreiner und G. H. Failyer[4] ist die Festlegungsfähigkeit für Phosphorsäure bei tonigen und lehmigen Böden besonders groß, bei sandigen dagegen geringer.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch I. König[5]. Er verwendete zu seinen Versuchen ein reines hochprozentiges Superphosphat. Von 100 g wasserfreiem Boden wurde aus 100 ccm ein Hundertstel normaler primärer Kalziumphosphatlösung aufgenommen Phosphorsäure in Gramm:

I	II	III	IV	V	VI
Sandboden	lehmiger Sandboden	Lehmboden	Kalkboden	Tonboden	Schieferboden
0,038	0,084	0,099	0,104	0,117	0,096

oder in Hundertteilen der angewendeten Menge Phosphorsäure:

28,1	62,7	73,9	77,7	87,3	71,6

Bei O. Engels[6] zeigte der Letteboden von den untersuchten Böden die stärkste Bindungsfähigkeit für Phosphorsäure. Es folgten dann der Lößboden, der Lehmboden (mittlerer Lehm) und schließlich der Sandboden. Bei letzterer Bodenart war die Festhaltung ziemlich gering. Der bei den Versuchen die höchste Festlegung zeigende Letteboden wies den höchsten Gehalt an Kalk, Eisenoxyd und Tonerde auf.

---

[1] Emmerling: a. a. O., S. 66.

[2] W. Pillitz: Zeitschr. für anal. Chem. 14 (1875), 288.

[3] Im Text steht „-absorption".

[4] O. Schreiner und G. H. Failyer: Zeitschr. für angew. Chem. 1 (1907), 31.

[5] I. König: Landw. Vers.-Stat. 66 (1907), 417.

[6] O. Engels: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 303.

Bei einem Kreideboden von Rügen mit 93,99% kohlensaurem Kalk fand Stahl-Schröder[1] ein außerordentlich rasches Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure des Superphosphats, während bei einem Lehmboden mit 0,21% kohlensaurem Kalk im Verlaufe von 20 Tagen nur etwa die Hälfte unlöslich wurde, trotzdem allem Anschein nach Eisenoxyd und Tonerde mit in die Reaktion eingetreten waren.

Von großer Bedeutung für die Phosphorsäurebindung sind Kalziumkarbonat und die Sesquioxyde des Eisens und Aluminiums[2].

Ueber den Einfluß von Kalziumkarbonat auf eine Lösung von Monokalziumphosphat berichtet M. Gerlach[3]. Seiner Ansicht nach bilden sich Di- und Trikalziumphosphat, und zwar um so mehr von dem letzteren Salz, je mehr Kalziumkarbonat im Ueberschuß vorhanden ist.

Auch Stoklasa[4] kam zu dem Ergebnis, daß Monokalziumphosphat durch Kalziumkarbonat in das sekundäre und tertiäre Salz übergeführt werden kann.

Nach D. Prjanischnikow[5] wird, infolge des sauren Charakters des Monophosphats, Kohlensäure aus dem Kalziumkarbonat ausgeschieden und Kalzium aufgenommen:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCO_3 = 2Ca_2(HPO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

Die Reaktion verläuft um so besser, je feiner das Kalziumkarbonat verteilt ist. Unter gewissen Bedingungen (ein Ueberschuß von kohlensaurem Kalk) kann die Reaktion auch weiter gehen:

$$2\,Ca(HPO_4) + Ca\,CO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

Aber auch im ersten Stadium ist die Phosphorsäure festgelegt und geht nicht in Lösung über.

Auch P. Wagner[6] teilt mit, daß die Zusammensetzung des Bodens von großem Einfluß auf die Nachwirkung der Phosphorsäuredüngung ist. Auf den kalk- und eisenoxydarmen Wiesen war die in sechs-, acht- oder neunmaliger Wiederholung gegebene Thomasmehlphosphorsäure so leicht löslich geworden, daß die Nachwirkung nicht geringer war, als die jährlich wiederholte Düngung. Dagegen war bei dem kalkhaltigen Lehmboden die Nachwirkung so gering, daß neue Thomasmehldüngungen gegeben werden mußten, um Höchsterträge zu erzielen.

Ganz allgemein wird nach W. F. Sutherst[7] das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure im Boden durch Kalzium-, Magne-

---

[1] M. Stahl-Schröder: Journal für Landw. 40 (1892), 213.
[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 61.
[3] M. Gerlach: Landw. Vers.-Stat. 46 (1896), 211.
[4] I. Stoklasa: Landw. Vers.-Stat. 44 (1895), 437.
[5] D. Prjanischnikow: a. a. O. S. 62.
[6] P. Wagner: Mitteilungen der Deutsch. Landw. Ges. 34 (1919), 586 und 590.
[7] W. F. Sutherst: Chem. News 86, 170; vgl. Jahresber. Agrik.-Chem. 5 (1902), 105.

sium-, Aluminium- und Eisensalze bewirkt, und zwar am schnellsten von Magnesiumkarbonat, weniger rasch von Eisenoxyd und am langsamsten von Kalziumkarbonat. Da das Eisenoxyd im Boden reichlicher als Kalk und Magnesiumkarbonat vorkommt, so bilden sich vorwiegend Kalziumeisenphosphate, welche die Pflanzensäfte nur sehr schwer zerlegen können, so daß nur etwa die Hälfte des zugeführten primären Kalkphosphates verwertet wird.

Im gleichen Sinne teilt M. Gerlach[1] mit, daß Kalzium- und Magnesiumkarbonat, die Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums starke Bindungsmittel für wasserlösliche Phosphorsäure sind. Am vollständigsten und energischsten haben Eisenoxyd- und Tonerdehydrat festgelegt.

Nach D. Prjanischnikow[2] bildet die Phosphorsäure mit den Sesquioxyden in Wasser unlösliche Verbindungen. Das im Boden am häufigsten anzutreffende Fe_2 $(OH)_6$ entnimmt je nach seiner Menge dem Monokalziumphosphat mehr oder weniger Phosphorsäure und führt es in Di- und Triphosphat über. Das Eisen kann ebenfalls aus den wasserhaltigen Silikaten heraustreten und sich mit Phosphorsäure verbinden. Die Base des Phosphats tritt dann ins Silikat über.

Auf diese Vorgänge im Boden geht O. Engels[3] näher ein: „Ein Boden, der nennenswerte Mengen von Kalzium- und Magnesiumkarbonat enthält, wird eine gewisse festlegende[4] Wirkung auf die durch die Düngung in den Boden gelangende Phosphorsäure ausüben, und zwar wird sich die Menge der festgelegten[5] Phosphorsäure nach der Menge des vorhandenen Kalks, bzw. der Magnesia richten. Die auf diese Weise gebundene Phosphorsäure wird aber infolge ihrer verhältnismäßig guten Löslichkeit den Pflanzen doch allmählich zugänglich werden, teilweise wird sie aber auch durch den lösenden Einfluß des kohlensäurehaltigen Bodenwassers, soweit sie nicht durch die Pflanzen direkt aufgenommen wird, in den Untergrund weggeführt werden können. Ist ein Boden aber außerdem reich an Sesquioxyden, so wird die durch diese gebundene[6] Phosphorsäure in einen für Wasser und kohlensäurehaltiges Wasser unlöslichen Zustand versetzt. Es bildet sich unter der Einwirkung von Kalziumkarbonat und Eisenoxydhydrat außer dem Dikalziumphosphat schwer lösliches Eisenphosphat[7]. Aehnliche Wirkungen üben auch Magnesiumkarbonat und Tonerdehydrat aus. Ferner wird im Boden

[1] M. Gerlach: Landw. Vers.-Stat. 46 (1896), 204.

[2] D. Prjanischnikow: a. a. O. S. 62.

[3] O. Engels: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 279; vgl. M. Gerlach: Landw. Vers.-Stat. 46 (1896), 216; vgl. Georgieris: Chem.-Ztg. 1626 (1891); vgl. Emmerling: Landw. Vers.-Stat. 52 (1899), 66.

[4] Im Text steht „absorbierende".

[5] Im Text steht „absorbierten".

[6] Im Text steht „absorbierte".

[7] Vgl. J. Wityen: Die Fruchtbarkeit des Bodens in ihrer Beziehung zur Bodenazidität, Riga 1924, S. 25.

eine Art Wechselwirkung stattfinden, insofern als die Phosphorsäure zunächst teilweise von den Karbonaten des Kalkes und der Magnesia gebunden wird. Die gebildeten Kalk- und Magnesiaverbindungen sind jedoch, wie gesagt, leicht löslich und werden durch das Wasser und besonders durch kohlensäure- und humussäurehaltiges Wasser wieder zerlegt werden, und die auf diese Art wieder frei gewordene Phosphorsäure ist der Bindung[1] durch eventuell vorhandene Sesquioxyde von neuem preisgegeben, so daß theoretisch allmählich alle disponibel gewordene Phosphorsäure je nach der Menge der vorhandenen Sesquioxyde in den unlöslichen Zustand übergeführt werden müßte. Nun muß man sich aber in der Praxis die Sache doch etwas anders vorstellen. Erstens ist es zweifelhaft, ob in den Kulturböden immer genügende Mengen von Sesquioxyden enthalten sind, um sämtliche, beispielsweise durch eine Superphosphatdüngung gegebene Phosphorsäure festzulegen[2], und zweitens verläuft die Lösung der durch Kalzium- und Magnesiumkarbonat festgehaltenen[3] Phosphorsäure meist nicht so schnell, besonders da die Einwirkung der Bodenflüssigkeit auch nicht immer so stark ist, wie das bei analytischen Versuchen der Fall ist[4]. Es wird übrigens nicht wenige Bodenarten geben, die so geringe Mengen von reaktionsfähigen Sesquioxyden enthalten, daß sie praktisch gar nicht von Bedeutung sind."

Zu dem allmählichen Uebergang der leicht löslichen Kalk- und Magnesiumphosphate zu schwer löslichen Eisen- und Aluminiumphosphaten bemerkt Emmerling[5], daß sich dieser Vorgang um so langsamer vollziehen wird, je kalkreicher der Boden ist. „Der Kalk (bzw. Kalziumkarbonat) wirkt erhaltend auf die Verbindungsform des Kalziumphosphates, und zwar dadurch, daß bei Gegenwart von überschüssigem Kalziumkarbonat das Sättigungsbedürfnis der Kohlensäure vorwiegend durch das Kalziumkarbonat befriedigt und daher weniger Phosphat gelöst und umgesetzt wird[6]. Es liegt hier eine indirekte Wirkung des Kalkes im Boden vor, welche für die Lehre von der Nachwirkung der Phosphorsäure wohl von Bedeutung ist. In einem kalkarmen Boden wird aber der Uebergang der Phosphor-

[1] Im Text steht „Absorption".

[2] Im Text steht „zu absorbieren".

[3] Im Text steht „absorbierten".

[4] Endlich entnehmen auf jedem Pflanzen tragenden Boden diese erhebliche Mengen von Phosphorsäure wie anderen löslich gewordenen Stoffen aus der Bodenlösung.

[5] Emmerling: Landw. Vers.-Stat. 52 (1899), 67.

[6] Nach J. Wityen (Die Fruchtbarkeit des Bodens in ihrer Beziehung zur Bodenazidität, Riga 1924, S. 26) ist zur Ueberführung der Phosphorsäureverbindungen in eine den Pflanzen zugängliche Form kein Ueberschuß an Kalziumkarbonat im Boden notwendig. Auch eine Sättigung der Böden mit Kalziumkarbonat ist nicht erforderlich, da die Pflanzen schon bei geringer Azidität die Phosphorsäureverbindungen gut auszunutzen vermögen.

säure vom Kalk zum Eisen sich rascher vollziehen[1]. Wenn nun die Phosphorsäure durch solche Vorgänge schließlich in Verbindung mit Eisenoxyd (eventuell Tonerde) tritt, so würde hiermit kein großer Nachteil für die Pflanze verbunden sein, falls man annehmen darf, daß es die leicht zersetzbare absorbierte Form ist, welche sich bildet. Allein es ist wahrscheinlich, daß hiermit die Umwandlungen der Phosphate noch nicht ihr Ende erreicht haben, sondern daß sich aus den am Anfang noch leicht zersetzbaren Eisenoxydphosphaten allmählich schwerer lösliche Phosphate bilden, solche, welche zu ihrer Auflösung schon einer stärkeren Mineralsäure, wie Salzsäure, bedürfen." Emmerling hält es für möglich, daß es Verbindungen stark basischer Natur mit dem Eisenoxyd sind, welche die Schwerlöslichkeit der Phosphorsäure im Boden bedingen.

Unter den Phosphorsäure festlegenden Bestandteilen spielen ferner die wasserhaltigen Silikate eine gewisse Rolle. Nach D. Prjanischnikow[2] tragen sie auf zweifache Art zur Bindung der Phosphorsäure bei. „Entweder (wenn Alkaliphosphate in den Boden eingeführt werden) findet ein Austausch der die Phosphorsäure bindenden Basen Kalzium und Magnesium gegen Alkalien statt, oder eine direkte Abgabe dieser Basen unter der Einwirkung der freien oder unvollständig gebundenen Phosphorsäure."

Ob neben der chemischen Bindung auch noch eine Festlegung auf kolloidem Wege in Frage kommt, ist u. a.[3] von Th. Pfeiffer und E. Blanck, G. Wiegner[4] und Graf Rostworowski und G. Wiegner[5] einer Untersuchung unterworfen worden. Nach Pfeiffer und Blanck[6] hat der Zusatz von Tonerde- und Kieselsäuregel lediglich eine Bindung der Phosphorsäure auf chemischem Wege verursacht.

Rostworowski und Wiegner konnten keine direkte Festlegung von Phosphorsäure-Ionen durch die angewendeten Aluminiumhydroxyd-Kieselsäuregele nachweisen, so daß die Bindung der Phosphorsäure mit Hilfe dieser kolloiden Substanzen nur durch sekundären Umsatz mit vorher ausgetauschten Kationen, die unlösliche Phosphate bilden, in größerem Maßstabe erfolgen kann. Die Aus-

---

[1] Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die chemische Wirkung eines Stoffes seiner aktiven Masse, d. h. seiner Konzentration proportinal. In einer Bodenlösung, in der Kalziumkarbonat im Ueberschuß vorhanden ist, wird dieses dem Eisen und Aluminium in seiner Bindungsfähigkeit überlegen sein. Es können demnach nur geringe Mengen Eisen und Aluminium die Phosphorsäure in der Bodenlösung zu schwerlöslichen Eisen- und Aluminiumphosphaten binden, während der größere Teil sich mit dem Kalziumkarbonat zu leichtlöslichen Kalkphosphaten umsetzen wird.

[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 61.

[3] S. Skalkiy: Südruss. Landw.-Ztg. 17, 33; C. Brioux: Ann. sc. agr. franc. et Ar. 37, 80; J. Sen: Agr. Res. Inst. Pusa 1919/20; W. P. Kelley: Soil. sci. 11/139.

[4] G. Wiegner: Journ. für Landw. 60 (1912), 111; 60 (1912), 197.

[5] S. Graf Rostworowski und G. Wiegner: Journ. für Landw. 60 (1912), 223.

[6] Th. Pfeiffer und E. Blanck: Mitteilungen der Landw. Institute der Kgl. Univ. Breslau 6 (1913), 324.

führungen von P. Ehrenberg[1] nehmen allerdings den Wiegnerschen Anschauungen den notwendigen Rückhalt. Immerhin muß die kolloide Bindung der Phosphorsäure m. E. in den Bereich der Ueberlegungen mit hineingezogen werden. Im übrigen hält P. Ehrenberg[2] die Entscheidung der Frage, ob es sich bei den Festlegungen von gelösten Stoffen entweder um chemische Wirkungen oder um andere Vorgänge handelt, für gar nicht am Platze, da ja „nach den Umständen bald Oberflächenbindung[3], bald feste Lösung, bald chemische Reaktion, zum Teil neben- und nacheinander eine Rolle spielen werden".

Es fragt sich nun weiter, welche Rolle die organische Substanz des Bodens bei der Festlegung der Phosphorsäure spielt?

Nach B. Tacke[4] wird die künstlich zugeführte Phosphorsäure durch den Moorboden in ähnlicher Weise wie die ursprünglich im Boden enthaltene lösliche Phosphorsäure in kolloider Form gebunden. Der Prozeß des Unlöslichwerdens geht anscheinend um so schneller vor sich, je inniger das Phosphat mit dem Boden gemischt und je leichter dessen Phosphorsäure durch die Wirkung des Bodens gelöst wird. Das Vermögen der Hochmoorböden und vielleicht auch der Niederungsmoorböden, die in der Düngung zugeführten Mengen Phosphorsäure festzuhalten, scheint durch fortgesetzte Zufuhr erschöpft zu werden[5].

Bei der Düngung von Heideerden kommt J. Dumont[6] zu dem Ergebnis, daß diese trotz ihrer Armut an Kalk beträchtliche Mengen an Phosphorsäure festhalten, und daß der Reichtum an Humus das Zurückgehen merklich abschwächt. Die Fixierung der Phosphorsäure in den Humusböden ist also nicht ausschließlich dem Zurückgehen zuzuschreiben.

Dagegen ist A. Petit[7] der Ansicht, daß die organische Substanz des Bodens nicht an der Fixierung der Phosphorsäure beteiligt sein kann, da stark humushaltiger Gartenboden, der imstande ist, eine beträchtliche Menge Phosphorsäure festzulegen, diese Eigenschaft verliert, wenn man ihn seiner mineralischen Elemente beraubt, oder was dasselbe ist, mit der eigentlichen Humussubstanz operiert[8]. Ferner üben gewisse, an organischen Substanzen besonders reiche Böden, wie z. B. die Oberflächenschicht eines Waldbodens, keine besonders nennenswerte fixierende Wirkung gegenüber der Phosphorsäure aus.

---

[1] P. Ehrenberg: Die Bodenkolloide. Dresden und Leipzig 1922. S. 284/88.

[2] P. Ehrenberg: a. a. O. S. 287.

[3] Im Text steht „Oberflächenadsorption".

[4] B. Tacke: Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur 17 (1899), 224.

[5] B. Tacke: Landw. Jahrb. 27 (IV, 1898), 390.

[6] J. Dumont: Compt. rend. 132 (1901), 435; vgl. Biedermanns Centralbl. 30 (1901), 660.

[7] A. Petit: Compt. rend. 152 (1911), 1317; vgl. Biedermanns Centralbl. 41 (1912), 715.

[8] Es kann sich möglicherweise in diesem Falle um einen mit Kalk gesättigten Humus handeln.

b) Der Einfluß der Düngemittel.

Ebenso wie das Verhalten verschiedener Böden gegenüber den Phosphorsäuredüngungen je nach ihrer Zusammensetzung verschieden ist, verursacht auch die Zusammensetzung der Düngemittel verschiedene Reaktionen im Boden.

So hält es J. Stoklasa[1] keineswegs für gleichgültig, ob die wasserlösliche Phosphorsäure in Form von Monokalziumphosphat oder von freier Orthophosphorsäure dem Boden zugeführt wird. Er weist die Ansicht, daß die Hydroxyde und Salze des Aluminiums dieselben Reaktionen wie die Hydroxyde und Salze des Eisens verursachen, als unrichtig zurück. Nach seinen Untersuchungen verhält sich das Monoaluminiumphosphat im Boden wie das Monokalziumphosphat und das Monomagnesiumphosphat.

M. Gerlach[2] fand, daß die freie Phosphorsäure am schnellsten und stärksten, fast ebenso vollständig und schnell diejenige des Superphosphats von den bindenden Bestandteilen des Bodens festgehalten wurde. Die Phosphorsäure des Natriumsalzes wurde in weit geringeren Mengen aus der Lösung ausgeschieden.

H. Joulie, H. Albert und Vollbrecht[3] haben festgestellt, daß gefälltes Eisen- und Tonerdephosphat auf kalkarmen und kalkreichen Böden nach acht Tagen noch nichts an ihrer Zitratlöslichkeit eingebüßt hatten, während Dikalziumphosphat sehr schnell in Trikalziumphosphat überging.

Zur Klärung der Frage, in welchem Teil des Erdbodens die hauptsächliche Festlegung der zugeführten Phosphorsäure stattfindet, hat Hoffmeister[4] eingehende Versuche angestellt. Er benutzte einen Sandboden mit 0,12% und einen Lehmboden mit 0,14% Phosphorsäure (in Salzsäure löslich) der bei 110 Grad getrockneten Erde. Der Sandboden war steril und seit Jahren nicht gedüngt, der Lehmboden sehr fruchtbar. Die Böden wurden in Holzkästen von 30 cm Höhe und 0,3 qm Weite den Einflüssen der Witterung von Mai bis Ende August ausgesetzt. An Phosphorsäure wurde pro Kasten 20 g in Form von Kladnophosphat, Dikalziumphosphat und Superphosphat[5], 10 g als Phosphoritsuperphosphat oben aufgestreut. Nach Abzug der ursprünglich im Boden vorhanden gewesenen Phosphorsäure ergab die Untersuchung am Ende des Versuches folgenden Phosphorsäuregehalt (in Salzsäure löslich) in der Erde der verschiedenen Kästen:

---

[1] J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden. Jena 1911.

[2] M. Gerlach: Landw. Vers.-Stat. 46 (1896), 205.

[3] H. Joulie, A. Albert und Vollbrecht; vgl. Biedermanns Centralbl. 9 (1880), 81.

[4] Hoffmeister: Landw. Jahrb. 10 (1881), 517.

[5] Genauere Kennzeichnung gegenüber dem Phosphoritsuperphosphat ist nicht angegeben.

Proben von	Sandboden				Lehmboden			
	Phosphoritsuperphos.	Kladno-Phosphat	gef. phosph. saurer Kalk	Super-Phosphat	Phosphoritsuperphos.	Kladno-Phosphat	gef. phosph. saurer Kalk	Super-Phosphat
der Oberfläche . .	0,36	0,30	0,28	0,26	0,30	0,11	0,10	0,12
5 cm Tiefe . . .	0,08	0,00	0,04	0,12	0,00	0,00	0,03	0,07
10 cm Tiefe . . .	0,00	—	0,00	0,06	—	—	—	0,02
20 cm Tiefe . . .	—	—	—	0,02	—	—	—	—
dem Boden . . .	—	—	—	0,00	—	—	—	—

Diese Zahlen zeigen, daß die Phosphorsäure dieses letzten Superphosphates etwas mehr in die Tiefe geführt wurde, als die der anderen verwendeten Phosphate. Der bei weitem größte Teil der in zitronensaurem Ammoniak ursprünglich löslichen Säure ist auch in dieser oder sehr ähnlicher Form am Ende des Versuches vorhanden.

J. T. Crawley[1] fand in Uebereinstimmung mit Hoffmeister, daß die in der Düngung gegebene wasserlösliche Phosphorsäure zu mehr als der Hälfte in der obersten Erdschicht bis zu einem Zoll zurückblieb, wenn auf die Düngung eine unmittelbare Bewässerung folgte, daß sogar mehr als neun Zehntel, also praktisch die Gesamtmenge der Phosphorsäure in den obersten drei Zoll zurückgehalten wurden, wenn die Bewässerung erst 15 Stunden nach der Düngung erfolgte.

Auch nach J. Stoklasa[2] erfolgt die Umwandlung der wasserlöslichen Phosphorsäure in unlösliche Verbindungen schon in den obersten Schichten der Ackererde.

Zu dem gleichen Resultat kam auch K. Greisenegger[3].

c) Der Einfluß der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Phosphorsäurebindung im Boden von der Temperatur ist noch nicht genügend erforscht. Jedenfalls tritt die Wirkung dieses Faktors nicht allzu sehr in Erscheinung.

d) Der Einfluß der Zeit.

Ueber den Einfluß der Zeit auf die Phosphorsäurefestlegung teilt bereits Peters[4] mit, daß die Ueberführung der leicht löslichen Phosphorsäure (Superphosphat) in schwer lösliche Verbindungen in verhältnismäßig kurzer Zeit stattfindet.

[1] J. T. Crawley: Zeitschr. für angew. Chem. (1903), 1158.

[2] J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden, Jena 1911.

[3] K. Greisenegger: Zeitschrift für das Landw. Versuchswesen in Oesterreich 13 (1910), 47.

[4] F. Holdefleiß: Landw. Jahrb. VIb (1877), 163.

Auch Smorawski und Jacobson[1] kamen zu dem Ergebnis, daß die wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate im Boden in allerkürzester Zeit, noch ehe sie das Wachstum der Pflanzen irgendwie beeinflussen kann, in die zitratlösliche Form übergeht.

Wie verhält sich nun die dem Boden mit dem Stalldünger einverleibte Phosphorsäure? Da sie von den Pflanzen zu einem weit höheren Prozentsatz als die der mineralischen Phosphate ausgenutzt wird[2], so übt sie als Quelle der Bodenphosphorsäure eine nicht so schnell erkennbare Wirkung aus. Der leicht lösliche Teil der Stalldüngerphosphorsäure wird sich ebenso wie die Phosphorsäure mineralischer Düngemittel von gleicher Löslichkeit mit dem Boden zu schwerer löslichen Verbindungen umsetzen. Die in den organischen Substanzen enthaltene Phosphorsäure wird erst nach Zerlegung durch Bakterien und andere zersetzende Einflüsse den Pflanzenwurzeln zugänglich.

Eine nicht unbedeutende Rolle bei den Umwandlungen der Bodenphosphorsäure spielen die im Boden verbleibenden Wurzelrückstände. Durch diese wird zwar dem Boden keine neue Phosphorsäure zugeführt, immerhin wird aber durch die Bildung organischer Phosphate und deren Zerfallsprodukte den nachfolgenden Pflanzen eine leichter aufnehmbare Form der Phosphorsäure dargeboten. Durch den Anbau geeigneter Pflanzen kann man diesen Vorgang sogar noch weitgehend beeinflussen. Es ist allgemein bekannt, daß tiefwurzelnde Kulturpflanzen, z. B. Luzerne, Lupine, Bockharaklee und andere die Phosphorsäure tieferer, sonst von den Wurzeln der Kulturgewächse weniger durchzogener Bodenschichten aufnehmen und den oberirdischen Pflanzenteilen bzw. höher belegenen Wurzeln zuleiten. So wird die Phosphorsäure tieferer Bodenschichten nach oben verlagert, und der eigentlichen Ackerkrume zugeführt.

Während z. B.[3] bei Roggen, Hafer, Weizen und Gerste nur etwa 30 bis 35 kg Phosphorsäure je Hektar an Stoppel- und Wurzelrückständen im Boden verbleiben, hinterlassen Rotklee und Luzerne 52 bis 62 kg Phosphorsäure auf die gleiche Weise im Boden.

Ernterückstände und Düngungen tragen jedenfalls in hohem Grade dazu bei, das leichter lösliche Phosphorsäurekapital in guten Kulturböden zu erhalten, bzw. zu vermehren[4].

V. In der Bodenlösung.

Außer in den bisher aufgeführten Formen tritt die Bodenphosphorsäure auch in der Bodenlösung auf. Die hohe Befähigung der Phosphorsäure, schwer lösliche Verbindungen einzugehen, läßt es erklärlich erscheinen, daß unter den Verhältnissen, wie sie für die

[1] St. Smorawski und H. Jacobson: Blätter für Zuckerrübenbau 3, (1896), 193; vgl. Biedermanns Centralbl. 25 (1896), 581.
[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 364.
[3] J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden. Jena 1911. S. 8/9.
[4] O. Lemmermann: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 17/18.

natürliche Ackererde bestehen, nur sehr geringe Mengen Phosphorsäure in der Bodenlösung angetroffen werden können.

Daß diese in der Bodenflüssigkeit gelöste Phosphorsäure in Wirklichkeit von den Pflanzen ausgenutzt werden kann, haben vor allem Th. Schloesing Sohn[1] und Kossowitsch[2] durch Versuche gezeigt.

Auch Artus[3] fand, daß bei den zu seinen Versuchen verwendeten Erden die Ernteerträgnisse an Weizen in direktem Verhältnis zu ihrem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure standen.

A. D. Chall und Mitarbeiter[4] halten das Wachstum der Pflanzen, wenn die sonstigen Bedingungen, wie Vorrat an Stickstoff, Wasser und Luft gleich bleiben, für abhängig von dem Gehalt der Bodenlösung an Phosphorsäure (und Kali), welcher seinerseits abhängt von der Menge dieser Stoffe im Boden, ihrer Verbindungsform und der Düngung. Bis zu welchem Grade die Zusammensetzung der Bodenlösung von diesen Faktoren abhängt, läßt sich allerdings vorderhand nicht entscheiden.

Nach Th. Schloesing Sohn[5] ist in einem und demselben Boden, zu der gleichen Zeit betrachtet, der Gehalt der Bodenlösung an Phosphorsäure nahezu konstant und unabhängig von dem Wassergehalt des Bodens. Der Phosphorsäuregehalt der Lösungen zeigte trotz beträchtlicher Schwankungen der Bodenfeuchtigkeit nur geringe Unterschiede.

Für verschiedenartige Böden fanden A. D. Chall und Mitarbeiter[6], daß die Zusammensetzung der natürlichen Bodenlösung in bezug auf Phosphorsäure (und Kali) nicht konstant ist, sondern bedeutend, je nach der Zusammensetzung des Bodens und nach seinem Düngezustand, wechselt.

Nach E. Ramann[7] ist die Zusammensetzung der Bodenlösung keine stabile Größe, sondern fortwährendem Wechsel unterworfen, der sich im pflanzenreichen Boden auf Unterschiede in der Konzentration der Salzlösung beschränkt.

Zwischen Gesamtphosphorsäuregehalt und Phosphorsäuremenge in der Bodenflüssigkeit konnte G. Paturel[8] keine Beziehung erkennen. Das Verhältnis hängt von zahlreichen Faktoren ab.

Ueber die in einem Boden gelöste Phosphorsäuremenge berichtet Th. Schloesing Sohn[9], daß diese wahrscheinlich aus einem Gleich-

---

[1] Th. Schloesing Sohn: Compt. rend. 127 (1898), 820; vgl. Biedermanns Centralbl. 28 (1899), 654.

[2] P. Kossowitsch: Journal für exp. Landw. 165 (1902); vgl. Biedermanns Centralbl. 32 (1903), 49.

[3] Artus: Ann. de la Scienc. agric. franc. et étrang. 1901.

[4] A. D. Chall, W. E. Brenchley und L. M. Unterwood: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B., Vol. 204, B. 179—200; vgl. Biedermanns Centralbl. 43 (1911), 367.

[5] Th. Schloesing Sohn: a. a. O.

[6] A. D. Chall und Mitarbeiter: a. a. O.

[7] E. Ramann: Landw. Vers.-Stat. 88 (1916), 382.

[8] G. Paturel: Annales agronomiques 28 (1902), 385; vgl. Biedermanns Centralbl. 32 (1903), 513.

[9] Th. Schloesing Sohn: a. a. O. 721.

gewichtszustand sehr komplexer chemischer Reaktionen resultiert, von denen die einen darauf gerichtet sind, die Phosphorsäure unlöslich zu machen, die anderen dagegen dieselbe in Lösung zu bringen. Wenn also durch irgendeine Ursache die Menge der gelösten Phosphorsäure vermindert wird, so tritt eine neue Menge der Säure in Lösung, um den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen und umgekehrt. Mithin kann sich die in der Bodenlösung befindliche Phosphorsäure erneuern, wie sie durch die Pflanzen der Lösung entzogen wird.

Nach E. Ramann[1] nehmen die Pflanzen bestimmte Stoffe auswählend auf und stören dadurch das Gleichgewicht der Bodenlösung; hierdurch werden lösende Kräfte frei und führen zu einem neuen Gleichgewichtszustand, der aber nur langsam für die gesamte Bodenlösung erreicht werden kann.

In welchem Maße sich die in der Bodenlösung befindliche Phosphorsäure erneuern kann, geht daraus hervor, daß Erden von angemessener Fruchtbarkeit durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser einen Vorrat an wasserlöslicher Phosphorsäure erkennen ließen, der an und für sich den Bedürfnissen von 5, 10 oder 20 Ernten genügen könnte[2]. Dieser Vorrat würde ungefähr auf derselben Höhe erhalten bleiben, da durch Verwitterung und neue Düngungen, sowie Rückstände der Ernten immer neue wasserlösliche Phosphorsäure im Boden auftritt.

Sehr beachtenswert sind die Untersuchungen von E. Ramann[3] über das Verhalten der Phosphorsäure in der Bodenlösung. Er untersuchte den Preßsaft eines schweren Bodens, von welchem der gedüngte Teil eine starke Kaligabe von rund 20 g Kalium auf das Quadratmeter erhalten hatte und pflanzenfrei gelassen wurde. Die folgenden Zahlen zeigen das Ergebnis der Analysen.

Der Bodensaft enthielt im Liter Gramm Phosphorsäure:

	Ungedüngt		Gedüngt	
	0-10 cm g	10-20 cm g	0-10 cm g	10-20 cm g
28. April 1917 . . .	0,0022	0,0027	—	—
28. Mai 1917	0,0035	0,0039	0,0057	0,0053
3. Juli 1917	0,0014	0,0009	0,0057	0,0047
30. August 1917 . . .	Spuren	0,0019	0,0007	0,0014
8. November 1917 . .	0,0042	0,0026	0,0019	0,0020
19. Januar 1918 . . .	0,0010	0,0016	0,0017	0,0021

[1] E. Ramann: a. a. O.
[2] Th. Schloesing Sohn: Compt. rend. 132 (1901), 1189; vgl. Biedermanns Centralbl. 30 (1901), 722.
[3] E. Ramann: Deutsche Landw. Presse 45 (1918), 256.

Ramann bemerkt dazu folgendes: „Man sieht, daß im Frühjahr der Phosphorsäuregehalt der Bodenflüssigkeit mittelhoch ist, hierauf mit fortschreitender Jahreszeit steigt und seinen höchsten Gehalt erreicht, um dann rasch abzunehmen. Im Spätherbst und Winter wird der Frühjahrsgehalt wieder erreicht. Von dieser Regel macht nur die Bestimmung an der Oberschicht der ungedüngten Fläche vom 8. November eine Ausnahme; die Schwankungen im Gehalt sind in der oberen Bodenschicht stärker als in der tieferen. Die mit Chlorkalium gedüngten Teilstücke enthalten im Durchschnitt mehr gelöste Phosphorsäure als die ungedüngten. Auffällig ist, daß in der ungedüngten Fläche der Rückgang an Phosphorsäure viel früher beginnt als in der gedüngten Fläche, und am 30. August bis zu Spuren herabsank, welche eine quantitative Bestimmung nicht mehr zuließen. Beziehungen im Verhalten der Phosphorsäure zu anderen Bestandteilen der Bodenlösung haben sich bisher nicht ergeben. Vom Wassergehalt des Bodens ist der Gehalt an Phosphorsäure scheinbar unabhängig. Sie bewegt sich im Boden auch nicht erkennbar nach den Regeln, welche für lösliche Salze gelten. Die Feldstücke waren pflanzenfrei, biologische Bindung[1] durch Bakterien im Sinne J. Stoklasas kann man nicht annehmen, denn zur Zeit der stärksten Entfaltung des Bakterienlebens im Boden (Mai, Juni) findet sich übereinstimmend der höchste Gehalt an Phosphorsäure. Man muß sich zunächst daher begnügen, den jahreszeitlichen Wechsel der Phosphorsäure in der Bodenlösung als Tatsache hinzunehmen."

Ramann fand diese Tatsachen auch durch Analysen Frank A. Camerons bestätigt. Auch hier war in einer Reihe von Fällen im Herbst ein fast völliges Zurückgehen der Phosphorsäure in der Bodenlösung zu erkennen.

Auch die Arbeit von St. Smorawski und H. Jacobson[2] glaube ich als hierhergehörig nennen zu müssen.

Die zur Anwendung gelangende Rübenerde wurde je einmal mit etwa 1% eines der drei angewandten Düngemittel (Mineralsuperphosphat, Knochenkohlesuperphosphat, Thomasschlacke) gemischt, in Glasgefäßen angefeuchtet und ganz langsam wieder trocknen gelassen. Diese Behandlung wurde jeweils nach Entnahme der Proben erneut vorgenommen.

100 Teile Rübenerde mit einem Teil:

a) Mineralsuperphosphat,

b) Knochenkohlesuperphosphat,

c) Thomasmehl

enthielten:

[1] Im Text steht „Absorption".

[2] St. Smorawski und H. Jacobson: Blätter für Zuckerrübenbau 13 (1896), 193.

	Wasserlösl. Phosphorsäure			Ges.-Citratlösl. Phosphorsäure		
1893	a	b	c	a	b	c
22. Februar . .	0,1152	0,1145	—	0,2181	0,2271	0,1975
2. April	0,0311	0,0398	—	—	—	—
2. Juni	0,0011	0,0052	—	0,2310	0,2325	0,2057
15. August . .	0,0002	Spuren	—	0,2263	0,2253	0,2161
8. September .	—	—	—	0,2415	—	0,2122

Diese Zahlen lassen deutlich ein Anwachsen der zitratlöslichen Phosphorsäure auf Kosten der wasserlöslichen Phosphorsäure erkennen. Auch hier zeigte der August, wie bei Ramann, den niedrigsten Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure.

Smorawski und Jacobson erklären ihren Befund damit, daß die wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate in allerkürzester Frist, noch ehe sie das Wachstum der Pflanzen irgendwie beeinflussen kann, in die zitratlösliche Form übergeht.

Worauf das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure in der Bodenlösung zurückzuführen ist, bedarf noch der Klärung. Da der Gehalt der Bodenflüssigkeit an Phosphorsäure mit fortschreitender Jahreszeit steigt, so handelt es sich möglicherweise um eine direkte oder indirekte Abhängigkeit von der Temperatur. Auffällig ist, daß gerade zur Zeit der stärksten Entfaltung des Bakterienlebens im Boden (Mai, Juni) sich übereinstimmend der höchste Gehalt an Phosphorsäure findet.

Während Ramann[1] keine Beziehungen zwischen dem Verhalten der Phosphorsäure und den anderen Bestandteilen der Bodenlösung finden konnte, wurde von A. W. Groh[2] derselbe jahreszeitliche Wechsel in der Bodenlösung für Kalk festgestellt. Die Böden, von denen die Proben entnommen wurden, waren im Gegensatz zu den von Ramann benutzten Böden mit Pflanzen bestanden. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß zur Zeit der höchsten Entwicklung des Pflanzenwachstums die Menge des gelösten Kalkes im Boden am größten war. Zum Ende der Vegetationsperiode trat ein allmähliches Sinken ein und im Spätherbst und besonders im Frühjahr vor Beginn der Vegetation wurde der niedrigste Wert erreicht. Die Befunde Ramanns für Phosphorsäure haben also in denen von Groh für Kalk eine Parallele.

Groh führt diesen Wechsel in der Bodenlösung auf die lösende Wirkung der Kohlensäure im Boden zurück und nimmt als Hauptquelle der Kohlensäure die Ausscheidungen der unterirdischen Pflanzenmassen an. Mit dem Aufhören der Vegetation und dem Einsetzen der häufigen Niederschläge werden die gelösten Kalksalze ausgewaschen.

[1] E. Ramann: a. a. O.

[2] A. W. Groh: Internationale Mitteilungen für Bodenkunde 13 (1923), 107; Ref. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung A 3 (1924), 349.

B. Die Löslichkeit der Phosphorsäure.

I. Allgemeines.

Die chemische Düngemittel- bzw. Bodenanalyse hat den Zweck, den landwirtschaftlichen Wert der in den Düngemitteln bzw. im Boden enthaltenen Nährstoffe zu bestimmen. Man hat versucht, durch Anwendung verdünnter organischer oder mineralischer Säuren ein einwandfreies Bild über die Löslichkeit der fraglichen Stoffe zu erhalten. Die Verschiedenheit der bei diesen Lösungsversuchen erhaltenen Resultate gibt allerdings zu Bedenken Anlaß. Es heißt daher zunächst untersuchen, durch welche Umstände diese Abweichungen in erster Linie herbeigeführt werden können.

Wie wir oben gesehen haben, sind die Bindungsmöglichkeiten der Phosphorsäure sowohl in den Rohphosphaten als auch in den Bodenphosphaten nach Art und Menge der einzelnen Bestandteile recht zahlreich. Wie die Festlegung, wird auch die Lösung der Phosphorsäure in chemischen Agentien von verschiedenen Faktoren beeinflußt werden müssen.

So gibt H. Kappen[1] an, daß durch die Beeinflussung des Dissoziationsgrades bei vergleichenden Untersuchungen an verschiedenen Böden Unstimmigkeiten hervorgerufen werden können. Die neutralisierte Menge der Zitronensäure wird bei verschiedenen Böden schwanken und damit wird auch die Stärke der Säure beim Lösungsvorgange in verschiedenartiger Weise abnehmen.

In besonderem Maße wird dieser Umstand bei vergleichenden Untersuchungen von Böden, die Kalziumkarbonat enthalten und solchen, die davon frei sind, Berücksichtigung finden müssen. Der Gehalt an Karbonat verursacht schon in den ersten Augenblicken der Reaktion eine bedeutende Herabsetzung sowohl der Menge als besonders auch der Dissoziation des übrigbleibenden Teiles der Säure. Infolgedessen werden karbonatfreie Böden, die vergleichsweise eine nur geringe Beeinflussung der Säure bewirken, relativ mit einer viel stärkeren Säure behandelt als karbonathaltige Böden.

Diesem Umstand hat man bei der Salzsäureextraktion durch Verwendung von konzentrierterer Säure oder durch einen dem Gehalte an Kalziumkarbonat entsprechenden Mehrzusatz an Säure auszugleichen versucht. H. Kappen ist nun der Ansicht, daß dieses, bei der Salzsäureextraktion der Böden anwendbare Verfahren bei der Zitronensäureextraktion durchaus zu verwerfen ist. Er gibt zwar die Möglichkeit zu, daß man auch hier die Gehalte der Lösungen an Zitronensäure durch einen dem Kalziumkarbonat entsprechenden Mehrzusatz an diesem Agens für alle Böden ausgleichen kann, doch hält er es für unmöglich, die von der verschieden starken Dissoziation herrührenden Abweichungen auszugleichen. „Man wird also immer die Böden mit Zitronensäurelösungen von verschieden hoher, wahrer Azidität behandeln, und das muß natürlich in unstimmigen Untersuchungsergebnissen zum Ausdruck kommen. Denn der Dissoziations-

[1] H. Kappen: Landw. Vers.-Stat. 91 (1918), 24.

grad der Säuren ist das Maß, nach dem wir die Säurewirkung, die Stärke der Säure messen, und die Herabsetzung ihres Dissoziationsgrades macht infolgedessen eine Säure weniger wirksam."[1] Aus einem Versuch Kappens geht hervor, daß die lösende Kraft der Essigsäure infolge der Zurückdrängung ihrer Dissoziation durch die Anwesenheit des Neutralsalzes auf etwa die Hälfte der lösenden Kraft der reinen Säure herabgesetzt worden ist. „Da nun nur in einer dem Grade nach davon verschiedenen Weise sich auch die Wirkung der bei der Bodenanalyse mit schwachen Säuren sich bildenden Neutralsalze auf die Dissoziation der angewandten Säure äußern muß, so haben wir hier gleichzeitig mit der Herabsetzung der Dissoziation auch mit einer Verminderung der lösenden Kraft der Säure zu rechnen. Und da nun weiter in verschiedenen Böden die Mengen der basischen Stoffe stark wechseln können, so muß gefolgert werden, daß verschiedene Böden bei der Analyse mit schwachen Säuren mit ganz verschiedenem Maße gemessen werden."

In gleicher Weise verhalten sich nun aber auch andere Stoffe (Thomasmehl, Rohphosphate), die ihren verschiedenen Gehalten an basischen Bestandteilen entsprechend bei den Löslichkeitsbestimmungen in schwachen Säuren ebenfalls mit ganz verschiedenem Maße gemessen werden. Das Auftreten dieser Divergenz zwischen Veränderung der Titrationsazidität und wahrer Azidität konnte Kappen gelegentlich eines Versuches mit Thomasmehl und Zitronensäure beobachten[2].

Wenn auch dieser Fehler, der durch die Neutralsalzwirkung möglicherweise bei den Bestimmungen auftreten kann, durch wiederholte oder fortgesetzte Extraktion, bei der immer wieder freie Säure mit der Anfangsazidität mit dem zu untersuchenden Medium in Berührung kommt, ausgeglichen werden kann, wie es z. B. Lemmermann[3] vorschlägt, so entfernt sich diese Methode doch von ihrer ursprünglichen Bestimmung, die wahre Azidität der Wurzelsäfte nachzuahmen.

Eine weitere Schwierigkeit besteht nach M. Gerlach[4] darin, daß fast jeder Boden freies Eisenoxyd- und Tonerdehydrat enthält, oder solche Verbindungen derselben, welche imstande sind, Phosphorsäure festzulegen. Dies findet sogar noch aus der verdünnten essigsauren Lösung statt. Wenn man daher Boden mit verdünnter Essigsäure behandelt, so geht am Anfang Phosphorsäure in Lösung, aber es findet dann bald eine neue Bindung statt, durch welche sich die gelöste Menge derselben wieder vermindert. Nach 24 Stunden war nur noch halb soviel Phosphorsäure in Lösung als beim sofortigen Abfiltrieren vom Boden.

[1] H. Kappen: a. a. O. 24 bis 26.
[2] H. Kappen: a. a. O. 27/28.
[3] O. Lemmermann: Landw. Vers.-Stat. 89 (1917), 81.
[4] M. Gerlach: Landw. Vers.-Stat. 46 (1896), 217.

Ein ähnliches Ergebnis erhielt P. Wagner[1]. Aus 1 kg Boden wurde durch schwache Essigsäure in Lösung gebracht:

nach 1½	Stunden	0,524 g Phosphorsäure
„ 24	„	0,443 g „
„ 4	Tagen	0,361 g „
„ 21	„	0,340 g „

O. Lemmermann und Mitarbeiter[2] konnten beim Vergleich verschiedener Lösungsmittel sogar feststellen, daß in dem zur Untersuchung benutzten Boden bei längerer Einwirkung von Essigsäure die Menge der gelösten Phosphorsäure nicht zu- sondern abnahm. Auch in diesem Falle wird die Abnahme darauf zurückgeführt, daß Eisen- und Tonerdeverbindungen bei längerer Einwirkung der Essigsäure in Lösung gehen und die Phosphorsäure wieder ausfällen, aus welchem Grunde von dem Gebrauch der Essigsäure, soweit es sich um Löslichkeitsbestimmungen für Phosphorsäure handelt, Abstand genommen werden muß.

Die Löslichkeitsbestimmungen dienen also in erster Linie nur dazu, mittels geeigneter Lösungsmittel die Menge der vorhandenen und in Sonderheit die Menge der den Pflanzen zugänglichen Phosphorsäure festzustellen. Die Form, in welcher die Phosphorsäure jeweils vorliegt, findet dabei nur wenig Berücksichtigung. Man unterscheidet zwar je nach dem Lösungsmittel wasser-, zitronensäure-, salzsäurelösliche Phosphorsäure, kann aber über die chemische Form dieser Verbindungen nur mehr oder weniger ungenaue Angaben machen.

II. Die Löslichkeit im Wasser.

Zunächst sei das Verhalten einiger Roh- und Bodenphosphate gegen Wasser und andere schwache Lösungsmittel erörtert.

a) Rohphosphate.

M. Fleischer[3] fand, daß abgesehen von Lahnphosphorit und dem an kohlensaurem Kalk sehr reichen Leimkalk von Salzwedel, sämtliche zu den Versuchen verwandten Phosphate, wie reines Dikalziumphosphat, präzipitierter phosphorsaurer Kalk von Auvelais, Kalziumphosphat von Tromsdorf, rohes und gedämpftes Knochenmehl, Knochenasche, roher Mejillones-Guano, Phosphorit von Groß-Bülten und Adenstedt, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaures Aluminium mehr oder weniger bemerkbare Mengen Phosphorsäure an reines Wasser abgaben. Diese Quantitäten waren allerdings bei einzelnen Phosphaten, wie dem Phosphorit von Groß-Bülten, der Knochenasche und anderen sehr gering, so daß selbst die im Moorboden enthaltenen großen Wassermengen an sich nicht entfernt ausreichen würden, um die in einer Düngung mit diesen Phosphaten gebotene Phosphorsäuremenge zu lösen und den Pflanzen zugänglich zu machen.

---

[1] Vgl. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 202.
[2] O. Lemmermann, A. Einecke und L. Fresenius: Landw. Vers.-Stat. 89 (1917), 81.
[3] M. Fleischer: Landw. Jahrb. 12 (1883), 129.

b) Natürliche Bodenphosphorsäure.

O. Engels[1] wählte zu seinen Löslichkeitsversuchen folgende Bodenarten:

Nr. 1 ein mittlerer bis leichterer Sandboden mit . . . . . 0,111% Gesamtphosphorsäuregehalt
Nr. 2 ein mittlerer Lehmboden mit 0,115% „
Nr. 3 ein Lößboden mit . . . . 0,103% „
Nr. 4 ein schwerer Letteboden mit 0,134% „

Wird die in jedem Boden durch zehnprozentige Salzsäure gelöste Phosphorsäuremenge gleich 100 gesetzt, so wurden an ausgekochtes destilliertes Wasser folgende Mengen abgegeben:

Boden Nr. 1 0%
„ Nr. 2 3,47%
„ Nr. 3 5,82%
„ Nr. 4 3,05%

c) Aus der Düngung festgehaltene Phosphorsäure.

Um die Löslichkeit der durch den Boden gebundenen Phosphorsäure in Wasser zu prüfen, gab O. Engels[2] zu jedem der obengenannten vier Böden eine Düngung in Form einer 18prozentigen Superphosphatlösung:

Nr.	Es wurden gebunden Phosphorsäure g	Durch Behandlung mit Wasser gingen wieder in Lösung g	Es blieben in der Erde zurück g	In % der Gesamtmenge wurden durch Wasser gelöst %
1	0,1374	0,0399	0,0975	29,03
2	0,2580	0,0355	0,2225	13,75
3	0,2602	0,0376	0,2226	14,45
4	0,2806	0,0357	0,2449	12,72

Diese Zahlen lassen deutlich erkennen, „daß der Sandboden von der gebundenen[3] Phosphorsäure am meisten wieder an das Lösungsmittel abgegeben hat, während bei den drei übrigen Bodenarten die festlegenden[4] Kräfte dem Wasser gegenüber sich ziemlich gleich verhielten. Am stärksten traten sie natürlich bei dem Letteboden in Erscheinung, was wohl teilweise auf den hohen Kalkgehalt desselben zurückzuführen ist. Aber auch der hohe Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde, der ja ebenfalls in dieser Beziehung eine wichtige Rolle spielt, trägt mit dazu bei." Diese Abnahme der Phosphorsäurelöslichkeit im Ackerboden mit zunehmendem Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde wird auch von Ullmann[5] mitgeteilt.

[1] O. Engels: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 286.
[2] O. Engels: a. a. O. 295.
[3] Im Text steht „absorbierten".
[4] Im Text steht „absorbierenden".
[5] Ullmann und Braun: Jahresber. Agrik. Chem. 70 (1897).

III. Die Löslichkeit in Säuren.

a) Aus der Düngung festgehaltene Phosphorsäure.

Das Lösungsvermögen des Wassers für im Boden festgelegte Phosphorsäure wird nicht unbedeutend erhöht, wenn außerdem noch Kohlensäure mit in Wirkung tritt[1].

„Durch kohlensäurehaltiges Wasser sind also nicht unerhebliche Mengen der in Wasser nicht löslichen festgelegten[2] Phosphorsäure gelöst worden, und zwar zeigt es sich auch hier, daß der Sandboden der lösenden Kraft des angewandten Lösungsmittels am wenigsten Widerstand entgegenzusetzen imstande ist."

Nr.	Aus der ursprünglichen Erde wurde durch Behandeln mit (3) Wasser gelöst	Von der gebundenen (4) Phosphorsäure blieben nach dem Auswaschen mit Wasser in der Erde zurück	Zusammen	Durch kohlensäurehaltiges Wasser wurde gelöst	Es blieben in der Erde zurück	In Prozent der durch Wasser nicht auswaschbaren gebundenen (5) Menge Phosphorsäure wurden gelöst
	g	g	g	g	g	%
1	0,0100	0,0975	0,1075	0,0294	0,0781	27,34
2	0,0160	0,2225	0,2385	0,0384	0,0384	16,10
3	0,0101	0,2226	0,2327	0,0576	0,1751	24,75
4	0,0181	0,2449	0,2630	0,0480	0,2150	18,25

Das kohlensäuregesättigte Wasser vermag die doppelte Menge Phosphorsäure in Lösung zu bringen wie Wasser allein.

Am stärksten ist nach den Versuchen von Engels[6] das Lösungsvermögen der zweiprozentigen Zitronensäure:

Nr.	Aus der ursprünglichen Erde wurde durch Wasser [7] gelöst: P_2O_5	Von der gebundenen [8] Phosphorsäure blieben nach dem Auswaschen mit Wasser in der Erde zurück	Zusammen	Durch zweiprozentige Zitronensäure wurde gelöst	Es blieben noch in der Erde zurück	In Prozent der durch Wasser nicht auswaschbaren gebundenen (9) Menge wurden gelöst
	g	g	g	g	g	%
1	0,0542	0,0975	0,1517	0,1430	0,0087	94,26
2	0,0575	0,2225	0,2800	0,2368	0,0432	84,57
3	0,0253	0,2226	0,2479	0,1600	0,0879	64,54
4	0,0244	0,2449	0,2673	0,1536	0,1137	57,46

[1] O. Engels: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 299.
[2] Im Text steht „absorbierten".
[3] Im Text steht, wohl als Druckfehler, „kohlensäurehaltigem" Wasser.
[4] Im Text steht „absorbierten".
[5] Im Text steht „absorbierten".
[6] O. Engels: a. a. O. 301.
[7] Im Text steht, wohl als Druckfehler, „zweiprozentige Zitronensäure".
[8] Im Text steht „absorbierten".
[9] Im Text steht „absorbierten".

„Die von dem Sandboden festgehaltene[1] Phosphorsäure ist durch zweiprozentige Zitronensäure ziemlich vollständig wieder in Lösung gebracht worden. Der Letteboden hat etwas über die Hälfte der festgelegten[2] Menge an das Lösungsmittel abgegeben, die beiden anderen Bodenarten stehen in dieser Beziehung zwischen den genannten. In dem Lößboden wurden 84,57 und in dem mittleren Lehm 64,54% der gebundenen[3] Phosphorsäure wieder gelöst. Schwere Bodenarten, wie im vorliegenden Fall der Letteboden, setzen der Auflösung der einmal gebundenen[4] Phosphorsäure bedeutenden Widerstand entgegen."

b) Bodenphosphorsäure.

Die Beziehungen zwischen den durch die einzelnen Lösungsmittel gelösten Nährstoffmengen treten nach O. Engels[5] am deutlichsten hervor, wenn die durch die zehnprozentige Salzsäure gelösten Phosphorsäuremengen gleich 100 gesetzt werden:

Es wurden gelöst: Phosphorsäure durch	Nr. 1 %	Nr. 2 %	Nr. 3 %	Nr. 4 %
zehnprozentige Salzsäure . . .	100	100	100	100
zweiprozentige Zitronensäure . .	48,82	50,00	24,56	16,71
kohlensäurehaltiges Wasser . .	9,00	13,91	9,80	13,50
ausgekochtes dest. Wasser . . .	0	3,47	5,82	3,05

Während die Phosphorsäure in dem Löß- und Letteboden in zweiprozentiger Zitronensäure ungefähr gleich löslich war (0,0253 und 0,0244%), trat der Unterschied, auf die Salzsäurelöslichkeit bezogen, deutlich zutage (24,56 bei dem Lößboden und 16,71 bei dem Letteboden). Die Phosphorsäure in dem Sand- und Lehmboden ist auch in zweiprozentiger Zitronensäure ungefähr gleich löslich (0,0542 und 0,0575), läßt aber auf die Salzsäurelöslichkeit bezogen, keinen großen Unterschied erkennen (48,82 und 50,00). Obwohl die Phosphorsäure bei den einzelnen Bodenarten in den angewendeten Lösungsmitteln in verschiedenem Grade löslich ist, wirken diese im allgemeinen doch in demselben Sinne, d. h. je mehr von der Phosphorsäure in Salzsäure gelöst wurde, um so mehr löst sich auch in reinem Wasser, bzw. kohlensäurehaltigem Wasser, bzw. zweiprozentiger Zitronensäure auf.

---

[1] Im Text steht „absorbierte".
[2] Im Text steht „absorbieten".
[3] Im Text steht „absorbierten".
[4] Im Text steht „absorbierten".
[5] O. Engels: a. a. O. 286.

O. Engels Befunde werden durch folgende Ergebnisse J. Königs[1] bestätigt:

	I Sandboden %	II lehmiger Sandboden %	III Lehmboden %	IV Kalkboden %	V Tonboden %	VI Schieferboden %
Gesamt-Phosphorsäure . .	0,116	0,095	0,114	0,140	0,077	0,184
Gelöst durch:						
10%ige Salzsäure	0,116	0,095	0,114	0,140	0,077	0,184
2%ige Zitronensäure . . .	0,051	0,039	0,017	0,010	0,021	0,018
1% Essigsäure	0,045	Spur	Spur	Spur	Spur	0,036
½%ige Oxalsäure	0,099	0,063	0,040	0,004	0,027	0,049
2%ige Ammoniumzitratlös.	0,086	0,043	0,022	0,013	0,021	0,023
6%iges Ammoniak	0,046	0,029	0,008	0,006	0,005	0,019

Auch aus diesen Zahlen ist wieder deutlich die Eigenschaft der Sandböden zu erkennen, der lösenden Kraft chemischer Agentien nur geringen Widerstand entgegenzusetzen. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Art und Menge festlegender Bestandteile tritt klar zutage.

Wie groß die Schwankungen im Gehalt des Bodens an löslicher Phosphorsäure sein können, geht aus den Ausführungen P. Baeßlers[2] hervor. In den von ihm untersuchten 40 Bodenproben schwankte die Zitratlöslichkeit der Phosphorsäure, bezogen auf 100 Teile Gesamtphosphorsäure, von 4,2 bis 35,9%. Das Minimum ergab sich für die Phosphorsäure eines schweren Lehmbodens, das Maximum für diejenige eines sehr phosphorreichen Sandbodens.

Nicht nur, daß die Böden unter sich starke Schwankungen im Gehalt an Phosphorsäure zeigen, auch der Boden selbst zeigt Unterschiede, je nachdem es sich um Proben aus dem Untergrund oder der Ackerkrume handelt. Ueber die Löslichkeit der Phosphorsäure in Krume und Untergrund berichtet J. Seißl[3]. Der Befund von zwölf Bodenproben und den dazu gehörigen Untergrundproben ergab, daß in den untersuchten Böden in der Krume das Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Sesquioxyden ein engeres ist als im Untergrunde, ferner, daß die in der Krume enthaltene Phosphorsäure eine größere Löslichkeit besitzt. Die Größe der Zitratlöslichkeit wird in erster Linie wohl durch die vorhandenen Sesquioxyde und die organischen

[1] J. König: Landw. Vers.-Stat. 66 (1907), 409.
[2] P. Baeßler: Jahresbericht über die Tätigkeit der agrikulturchemischen Versuchsstation zu Köslin, Jahrg. 1895, S. 26; vgl. Biedermanns Centralbl. 25 (1896), 715.
[3] J. Seißl: Zeitschrift für das Landw. Versuchswesen in Oesterreich 2 (1899), 132.

Substanzen beeinflußt. Auch der Gehalt an Kalk spielt dabei eine Rolle.

c) Rohphosphate.

Ueber die Löslichkeit der Rohphosphate in chemischen Agentien liegen eine ganze Reihe Untersuchungen vor, von denen an dieser Stelle nur einige angeführt sein mögen.

G. Paturel[1] untersuchte die Einwirkung von 100 ccm Zitronensäurelösung auf verschiedene natürliche Phosphate (Korngröße: Seidensieb 100) während 24 Stunden und erhielt dabei folgende Zahlen:

Nr.		1	2	3	4	5	6
Art des Phosphates		Boulonais	Boulonais	Boulonais	Somme	Somme	Phosphathaltige Kreide
Gehalt an kohlensaurem Kalk	%	7,2	7,9	13,8	33,1	7,0	57,2
Gesamtphosphorsäure	%	18,81	19,16	24,00	17,87	25,48	16,24
Zitronensäurelösung	10%	7,79	8,13	8,92	4,46	9,60	0,93
	5%	5,91	5,58	5,93	1,66	6,66	0,83
	2%	3,67	3,53	3,07	0,29	4,18	Spur
	1%	2,48	2,38	1,79	0,16	3,00	Spur

Von den Boulonaisphosphaten wurde also fast stets mehr Phosphorsäure gelöst als von den Sommephosphaten. Um den Unterschied deutlicher hervortreten zu lassen, rechnet Paturel, wie es oben O. Engels für die Bodenphosphorsäure gemacht hat, den Gehalt der gelösten Phosphorsäure in Hundertteilen der Gesamtphosphorsäure aus. Die Unterschiede sind zum Teil in den ungleichen Mengen von Kalziumkarbonat begründet, was schon daraus hervorgeht, daß aus der stark kalkhaltigen Kreide sehr wenig Phosphorsäure gelöst wurde. Vergleicht man dagegen die Phosphate Nr. 1 und 5, mit fast gleichem Gehalt an Kalziumkarbonat, so wurde aus dem Sommephosphat zwar absolut mehr Phosphorsäure gelöst, als aus dem Boulonaisphosphat, in Hundertteilen der Gesamtphosphorsäure gingen dagegen in Lösung beim:

	Stärke der Zitronensäurelösung			
	10%	5%	2%	1%
Boulonaisphosphat %	41,4	31,4	19,5	13,1
Sommephosphat %	37,6	26,1	16,3	11,7

Die Phosphorsäure im Boulonaisphosphat war also verhältnismäßig leichter löslich als im Sommephosphat. Möglicherweise handelt es sich bei dem Boulonaisphosphat um ein weicherdiges Rohphosphat.

[1] G. Paturel: Ann. agronom. 20 (1894), 316; vgl. Biedermanns Centralbl. 24 (1895), 232.

Aehnliche Zahlen erhielt Paturel für Essigsäurelösungen. Diese wirkten allerdings nicht so stark auflösend wie Zitronensäurelösungen. Es gingen in Lösung:

Konzentration der Essigsäure	Entsprechend Zitronensäure	Phosphat Nr.					
		1	2	3	4	5	6
Rein (50 ccm)		2,74	—	—	—	—	—
50%	25%	1,91	1,94	—	0,68	2,74	—
20%	10%	1,66	1,75	1,71	0,12	2,41	—
10%	5%	1,44	1,43	1,12	0,24	2,01	0,39
4%	2%	1,05	1,01	0,81	—	1,35	—

Die angewandte Essigsäure war so stark, daß die angegebenen Mischungen denselben Säuregrad hatten, wie die Zitronensäurelösungen vom halben Prozentgehalt. Der Einfluß des Gehaltes an Kalziumkarbonat trat auch hier wieder in Erscheinung. Aus den beiden Phosphaten Nr. 1 und 5 wurde durch Essigsäure annähernd der gleiche Anteil in Hundertteilen der Gesamtphosphorsäure gelöst.

Paturel stellte noch weitere Versuche[1] in dieser Richtung an. Die Düngemittel waren wieder so fein pulverisiert, daß sie durch ein Seidensieb Nr. 100 gingen. Ein Gramm dieses Pulvers wurde mit 500 ccm einprozentiger Zitronensäurelösung, bzw. 200 ccm derselben Flüssigkeit behandelt. Die Einwirkung dauerte sieben Tage, wobei zweimal täglich durchgeschüttelt wurde. Das Resultat war folgendes:

Nr.	Phosphat	Gesamt-Phosphorsäure %	Kohlensaurer Kalk %	von 100 Teilen Phosphorsäure wurden gelöst durch 500 ccm Zitronensäurelös.	durch 200 ccm Zitronensäurelös.
1	Apatit von Kanada	40,34	—	17,6	12,5
2	Phosphorit von Estremadura .	33,93	—	33,1	20,5
3	Koprolithen von Bellegarde .	23,56	10,1	71,0	41,1
4	Boulonaisphosphat	18,81	7,3	92,4	52,5
5	Boulonaisphosphat, reich . .	24,00	13,5	83,5	41,5
6	Phosphat von Beauval, Somme	17,87	28,0	72,1	34,3
7	Phosphat von Beauval, reich .	25,48	6,5	74,4	44,8
8	Phosphathaltige Kreide, Oise .	16,24	52,2	57,3	13,0
9	Phosphathalt. Kreide, grüngef.	18,10	40,5	60,3	22,8
10	Phosphat von Quievy, Nord .	11,54	3,7	93,3	70,8
11	Phosphat v. Brévands, Manche	10,57	2,5	88,5	79,5
12	Haifischzahn von Brévands .	35,00	9,2	80,1	39,1
13	Foss. Knochen v. Gourbesville	31,68	11,2	85,6	55,1
14	Phosphat von Lot	34,56	8,8	92,7	57,2
15	Phosphat von Lot	20,35	2,6	58,3	32,8
16	Phosphat von Aveyron . . .	14,59	1,0	84,7	46,8
17	Phosphat von Navassa . . .	34,17	7,8	88,8	49,5
20	Thomasmehl	13,76	4,8	62,5	30,0

[1] G. Paturel: Ann. agronom. 21 (1895), 325; vgl. Biedermanns Centralbl. 25 (1896), 5.

Neben dem Gehalt an Kalziumkarbonat ist noch die sonstige Natur des Phosphates für die Löslichkeit der Phosphorsäure bedeutungsvoll. Obwohl die beiden ersten Sorten kein Kalziumkarbonat enthalten, ist die Phosphorsäure nur schwer löslich. Die Phosphorsäure von Nr. 7 ist trotz des geringen Gehaltes an Kalziumkarbonat schwerer löslich als die Sorten 4, 12. 14 und 17. Auch der Einfluß des Kalziumkarbonats ist wieder erkennbar. Die phosphathaltige Kreide gab durchschnittlich am wenigsten Phosphorsäure an das Lösungsmittel ab. Aehnliche Phosphate geben die Phosphorsäure um so leichter in Lösung, je weniger kohlensauren Kalk sie enthalten (4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12). Eine Ausnahme bildet Nr. 14. Die Löslichkeit der verschiedenen Phosphate bei obigen Versuchen ergab eine ziemliche Uebereinstimmung mit ihrer Wirksamkeit bei Düngungsversuchen.

A. Grupe und B. Tollens[1] fanden bei einstündiger Digestion mit 400 ccm einer ¼prozentigen Zitronensäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur für Dikalziumphosphat und phosphorsaures Ammonium-Magnesium eine leichte Löslichkeit. Trikalziumphosphat wurde je nach der Bereitung des Salzes in wechselnden Mengen gelöst. Phosphorsaures Eisen und Aluminium wurde stark angegriffen oder gelöst. Von Mejillones Guano gingen 16,10%, von Malden-Guano 16,0%, von spanischem Phosphorit 0,5%, von Nassauer Phosphorit 3,8% in Lösung. Der Rückstand des letzteren gab bei nochmaliger Behandlung 2,55%, bei der dritten Digestion 1,25% des angewandten Rückstandes an die Lösung ab.

Dünkelberg[2] verwandte zu seinen Untersuchungen zitronensaures Ammoniak und gelangte dabei zu folgenden Ergebnissen:

	Phosphorsäure		
	Gesamtgehalt	Bei 17 bis 20 Grad C wurden in zitronensaurem Ammoniak gelöst	Also vom Gesamtgehalt wurden gelöst %
1. Neutraler phosphorsaurer Kalk, feucht	12,9	12,9	100,0
2. Phosphorsaures Eisenoxyd	6,8	6,8	100,0
3. Frisch gefällter dreibasisch phosphorsaurer Kalk	10,0	8,8	88,0
4. Phosphorit aus Nassau	27,5	0,1	0,36
5. Lotphosphat (Frankreich)	31,4	0,68	2,16
6. Curacaophosphat	30,2	1,7	4,33
7. Braunschweiger Koprolith	18,2	1,3	7,14
8. Bakerguano	39,5	2,8	7,08
9. Mejillonesguano	34,9	1,9	5,44
10. Peruguano	14,5	8,7	60,00

In Uebereinstimmung mit der praktischen Erfahrung zeigt die dritte Kolonne, daß nur diejenigen Phosphate, welche im großen

[1] A. Grupe und B. Tollens: Sonderabdruck aus Berichten der deutschen chemischen Gesellsch. Jahrg. 14, Heft 6; vgl. Biedermanns Centralbl. 10 (1881), 347.

[2] Dünkelberg: Landw. Jahrb. 8 (1879), 820.

und ganzen ohne besondere chemische Aufschließung wirksam sind, die Lösung ihrer Phosphorsäure auch vollständig oder doch zum größten Teile durch zitronensaures Ammoniak ermöglichen lassen (Nr. 1 bis 3 und 10), daß dagegen alle anderen einer künstlichen Aufschließung bedürfen.

Roher Peru-Guano wurde u. a. auch von W. Averdam[1] untersucht. Er führt die Wasserlöslichkeit feiner Phosphorsäure darauf zurück, daß diese als Alkali- oder Ammoniaksalz oder sogar in teilweise ungesättigtem Zustande vorhanden ist. Die Analysen ergaben folgende Löslichkeitsverhältnisse für die Phosphorsäure:

	Roher Peru-Guano gemahlen oder fein pulverisiert					aufgeschlossener Peru-Guano
	1	2	3	4	5	
Gesamtphosphorsäure . . .	14,40	14,51	14,31	14,15	14,13	—
Wasserlösliche Phosphorsäure	6,22	5,90	5,80	6,41	6,31	9,50
Zitratlösliche Phosphorsäure .	3,80	4,02	3,10	3,52	3,11	—
In Kohlensäurehaltig. Wasser lösliche Phosphorsäure . .	9,20	8,61	8,20	8,30	8,85	—

Bei rohem Apatit fand F. T. Shutt[2], daß die Phosphorsäure nur in sehr geringem Grade in einprozentiger Zitronensäure löslich ist. Beim Behandeln von einem Teil des gepulverten Minerals mit 100 Teilen Zitronensäurelösung gingen etwa 1,5% Phosphorsäure in Lösung.

Von einem sonderbaren Typus von Rohphosphaten berichtet W. Jakuschkin[3]. Dieses Phosphorit von Sengiley (Simbyrsk) gestattete selbst den Gramineen eine verhältnismäßig sehr gute Ausnutzung. Während gewöhnlichem Phosphorit etwa 20% Phosphorsäure nach der Wagnerschen Methode entzogen wurde, gab dieses Phosphorit mehr als 50% an das Lösungsmittel ab.

Der in Esthland vorkommende Obolensandstein wurde von M. von Wrangell[4] untersucht. Durch halbstündiges Schütteln des feingepulverten Minerals mit zweiprozentiger Zitronensäure konnten 9,78% CaO und 6,92% P_2O_5 gelöst werden. Der Gesamtgehalt dieses Gesteins betrug 29,00% CaO und 20,35% P_2O_5.

[1] W. Averdam: Jahresbericht Agrik. Chem. 5 (1882), 288.

[2] F. T. Shutt: The Chemical News 74 (1896), 4; vgl. Biedermanns Centralbl. 26 (1897), 498.

[3] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923, S. 213; auch Biedermanns Centralbl. 43 (1914), 399.

[4] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 9.

C. Die Ausnutzung der Rohphosphate und der Bodenphosphorsäure.

I. Die Entwicklung der Rohphosphatfrage.

Seit dem Auffinden der großen Phosphatlager hat man sich ständig bemüht, Mittel und Wege zu finden, um diese Phosphate den Pflanzen direkt zugängig zu machen. Namentlich in Frankreich glaubte man, mit den einheimischen fossilen Kalkphosphaten in vielen Fällen die Erträge unmittelbar steigern zu können. So teilte schon Molon[1] im Jahre 1858 Ratschläge mit, um diese Phosphate nutzbar zu machen.

In Deutschland[2] dagegen kam man durch zahlreiche Düngungsversuche zu einem vollkommen ablehnenden Standpunkt.

Erst die Arbeiten von Sachs und Peters[3] über die Fähigkeit der Pflanzenwurzeln, schwer lösliche Phosphate in Lösung zu bringen, ergaben für die Versuche in dieser Richtung neue Anhaltspunkte.

Trotzdem die Erklärungen Peters rein theoretisch aufgebaut sind, ohne durch experimentellen Nachweis gestützt zu sein, sind sie doch sehr beachtenswert. Er glaubte, daß aus dem schwer löslichen phosphorsauren Eisenoxyd ein Teil des Eisenoxydes durch Zersetzung der organischen Substanzen reduziert würde, wodurch sich leichter lösliches phosphorsaures Eisenoxyduloxyd bildete. Ferner glaubte er, den Humussäuren selbst auch einen zersetzenden Einfluß auf die schwer löslichen Phosphate zuschreiben zu können, und stellte endlich fest, daß in der Erde vorkommende Salze, namentlich kohlensaure und kieselsaure Alkalien, ebenfalls die Auflösung derselben beförderten, abgesehen davon, daß schon im Bodenwasser gelöste Kohlensäure lösend wirken sollte.

Ablehnend urteilt A. Völcker[4], da mineralische Phosphate, namentlich wenn sie hart und kristallinisch sind, von Wasser sehr wenig angegriffen werden.

Th. Dietrich und J. König[5] fanden dieselbe geringe Löslichkeit auch für Kohlensäure und Essigsäure bei einer Einwirkungsdauer von 12 Wochen.

Nach H. und E. Albert[6] wurde bei Lahnphosphorit in sieben Tagen ein Siebentel des Gesamtgehaltes an phosphorsaurem Kalk durch schwache Essigsäure in Lösung gebracht. Länger andauernde Einflüsse im Boden durch Salze, Humussäure und Kohlensäure dürften also die Auflösung mit der Zeit ganz herbeiführen.

---

[1] Molon: Compt. rend. 46, 233.

[2] R. Hoffmann: Jahresbericht über die Fortschritte der Agrik-Chemie, Jahrg. 1861/62, S. 282.

[3] F. Holdefleiß: Landw. Jahrb., Bd. VI (1877), 163; Sachs: Bot.-Ztg. (1860), 119.

[4] A. Völcker: Journal of the Royal Agric. Society of England I, (1868), 176.

[5] Th. Dietrich und J. König: bei R. Hoffmann, Jahresbericht über die Fortschritte der Agrik-Chemie 1868/69, S. 385.

[6] H. u. E. Albert: Wochenblatt der süddeutschen Ackerbaugesellschaft (1869), 147.

Auch Dietrich[1] stellte es als sicher hin, daß man durch Humussäuren die Nutzbarmachung des Phosphorits beschleunigen könne, und daß eine Zumischung von organischen Stoffen: Sägemehl, Torf, Kompost, Mist usw. ein Mittel zu seiner Löslichmachung sei.

Die von Dietrich und König angestellten Lösungsversuche des Phosphorits mit kohlensäurehaltigem Wasser wurden von Karmrodt[2] wiederholt und ergaben günstigere Ergebnisse.

Für die Löslichkeit des Phosphorits in Humusverbindungen erhielten Th. Dietrich und Mitarbeiter[3] kein allzu günstiges Resultat.

Die ersten Versuche mit größeren Mengen Phosphorit führte Heiden[4] aus. Allerdings warnt der über alle Maßen günstige Ausfall der Versuche davor, diese zu maßgebenden Betrachtungen mit heranzuziehen.

Auch Hosäus[5] kommt zu dem Schluß, „daß die in dem Boden befindlichen Salzlösungen, die darin auftretende Kohlensäure und die in Zersetzung begriffenen organischen Bestandteile nur in sehr unbedeutender Weise auf die Umbildung des Phosphorits einzuwirken vermögen."

F. Simon[6] behandelte sowohl Phosphoritpulver als auch reinen phosphorsauren Kalk mit Humussäure, die er durch Ausziehen von Torf mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure hergestellt hatte. Bei den angewandten außerordentlich kleinen Mengen, gelang es ihm im Verhältnis zur angewandten Substanz bedeutende Mengen der Phosphorsäure in Lösung zu bringen.

F. Holdefleiß[7] spricht „den natürlichen Humusverbindungen in dem Zustande, wie sie in der Ackererde oder Moorsubstanz auftraten, nur eine geringe Fähigkeit zu, rohe Phosphorite zu zersetzen". Die humusartigen Zersetzungsprodukte des Stallmistes und die sich bildende Kohlensäure üben ebenso wie die in dem sogenannten sauren Humus vorkommenden organischen Säuren kaum einen Einfluß auf die Zersetzung der unlöslichen Phosphorite aus. Die in dem Boden zirkulierenden anorganischen Salze, namentlich die salpetersauren und Ammoniaksalze, haben in höherem Grade als die organischen Substanzen die Fähigkeit, zersetzend auf den Phosphorit einzuwirken. Ueber die Verwendung von Rohphosphaten auf Moorböden teilt Holdefleiß mit, daß manche Moorarten infolge ihres Gehaltes an freier Schwefelsäure in hohem Grade die Fähigkeit haben, den Phosphorit aufzuschließen. Da gerade solche Moorarten in der Regel

---

[1] Th. Dietrich: Ann. d. Landw. Wochenbl. Nr. 44/45 (1871), „Ueber Phosphoritmehldüngung".
[2] Karmrodt: Neue Landw.-Ztg. (1872), 360.
[3] Th. Dietrich, J. König, J. Kiesow: Centralblatt für Agrik-Chem. 77, III.
[4] Heiden: Amtsblatt für die Landw. Vereine des Königreichs Sachsen (1873), 61.
[5] Hosäus: Landw. Jahrb. (1873), 309, „Ueber die Zersetzung des Lahnphosphorits".
[6] F. Simon: Landw. Vers.-Stat. (1875), 452.
[7] F. Holdefleiß: Landw. Jahrb. 6 (1877), 200.

durch Auswaschung der phosphorsauren Alkalien vollständig erschöpft sind, so scheint es empfehlenswert, in denselben, nachdem sie trocken gelegt sind, zunächst durch Einverleiben von rohem Phosphorit einen Grundvorrat von Phosphorsäure niederzulegen. Dieser wird durch die vorhandene Schwefelsäure zum großen Teil zersetzt. Der alsdann reichlich zugeführte Kalk wird die gelöste Phosphorsäure in feiner Verteilung niederschlagen und so eine gute Ausnutzung des Phosphorits ermöglichen.

Erst die Arbeiten von M. Fleischer und Mitarbeitern[1] brachten einwandfreie Ergebnisse in der Frage der Ausnutzung von Rohphosphaten. Sie fanden, daß gewisse Moorbildungen auf die angewandten Phosphate (Di-Trikalziumphosphate, Knochenmehl, Eisen-Aluminiumphosphat, Lahnphosphorit und Phosphorit von Groß-Bülten) eine mehr oder weniger stark lösende Wirkung ausübten.

Die lösende Wirkung beruht auf einer Aufschließung, welche die Phosphate in Berührung mit der feuchten Moorsubstanz erleiden, und welche bis zur Abspaltung freier Phosphorsäure geht. „Es kann kaum zweifelhaft sein, daß dieselbe durch die freie Humussäure bewirkt wird." Die lösende Kraft des Moorbodens wird durch kohlensaure Salze, welche die freie Humussäure neutralisieren, abgeschwächt. Die Anwesenheit von Kaliumsulfat steigert die Aufschließungsfähigkeit eines Phosphates durch Moor ganz wesentlich.

II. Die Abhängigkeit der Rohphosphatausnutzung von der Art:

a) der Rohphosphate.

Es zeigten sich Unterschiede sowohl in dem Aufschließungsvermögen der verschiedenen Moorarten, als auch in der Aufschließbarkeit der verschiedenen Phosphate. Von den verwendeten Phosphaten wurde das reine Dikalziumphosphat am stärksten aufgeschlossen, sehr stark auch das Triphosphat, welches aber durch Glühen unlöslich wurde. Die Knochenmehle ergaben je nach ihrer Feinheit Unterschiede. Aluminiumphosphat wurde vom Moor weit stärker angegriffen als Eisenphosphat. Die geringste Löslichkeit, aber immer noch sehr merklich, zeigten Phosphorit von Groß-Bülten und Lahnphosphorit.

R. Kießling[2] brachte recht bemerkenswerte Ergebnisse über Nebendüngung.

B Tacke[3] endlich kommt auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über die Wirkung von Rohphosphaten auf Moorböden zu der einwandfreien Feststellung, daß die Gegenwart freier Humussäuren im Hochmoorboden die Hauptursache für das Löslichwerden von Phosphorsäure aus den im Wasser unlöslichen Phosphaten ist.

---

[1] M. Fleischer, A. König und R. Kießling: Landw. Jahrb. 12, (1883), 129.

[2] R. Kießling: Landw. Jahrb. 12 (1883), 193; vgl. unten S. 44 u. 46.

[3] B. Tacke, nach Untersuchungen von H. Minsen und B. Tacke: Landw. Jahrb. 27 (IV, 1898), 412.

Mit diesen letzten Arbeiten hatte die Frage der Ausnutzung schwer löslicher Phosphate eine klare Antwort dahin gefunden, daß auf Böden, die freie Humussäure enthalten, wie vor allem die Hochmoorböden, eine gute Ausnutzung der erdigen, weichen Rohphosphate möglich sei.

Die von M. Fleischer festgestellten Unterschiede in der Aufschließbarkeit verschiedener Phosphate durch Moorboden wurden von D. Prjanischnikow[1] auch in Kulturen auf Bodenarten, denen die saure Reaktion gänzlich fehlt, bestätigt. Unter den Verhältnissen, wie sie sich z. B. bei Sandkulturen vorfinden, ist die Wirkung des Rohphosphats für die Getreidearten selbst bei Anwendung größerer Mengen gleich Null. Ganz anders verhält sich hier das Knochenmehl, was wiederum vom Thomasmehl in seiner Wirkung, wenigstens bei Sandkulturen, übertroffen wird. Frisch gefälltes Trikalziumphosphat, welches bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet war, brachte gleich hohe Ernten wie lösliche Phosphorsäure. Ein bei 100 Grad getrocknetes, künstlich hergestelltes Aluminiumphosphat brachte ungefähr dieselben Erträge wie Knochenmehl. Auch Eisenphosphat gab ziemlich gute Ergebnisse, wurde aber durch Glühen fast vollständig unlöslich.

B. Tacke[2] faßt seine umfangreichen Forschungen über den Einfluß der Art der Rohphosphate auf ihre Ausnutzbarkeit in folgenden Sätzen zusammen: „Was die Rohphosphate betrifft, so unterscheiden sie sich in einer für unsere Frage wichtigen Eigenschaft, in ihrer physikalischen Beschaffenheit, von der ihre Löslichkeit im Boden in hohem Maße abhängig ist. Die sogenannten weicherdigen Phosphate werden erheblich schneller im Boden gelöst, also auch schneller wirksam, als die sogenannten felsigen Phosphate, die, obwohl von gleicher chemischer Zusammensetzung, infolge ihrer Struktur nur langsam und schwierig von den Bodenagentien angegriffen werden, also auch nur langsam, selbst auf sauren Böden, eine Wirkung ausüben. Diese Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Phosphate können auch nicht durch feinere Mahlung, die ja zudem ihre Grenzen hat, ausgeglichen werden. Zu den weicherdigen Phosphaten sind die tunesischen, wie Algierphosphat, Gafsaphosphat, bestimmte französische Phosphate zu rechnen, zu den felsigen z. B. der Lahnphosphorit. Die weicherdigen verdienen natürlich unter allen Umständen den Vorzug.“ Der Unterschied in der Wirkung von Rohphosphaten, wie er durch die verschiedene physikalische Beschaffenheit derselben verursacht wird, wird durch folgenden Versuch Tackes[3] gekennzeichnet.

---

[1] D. Prjanischnikow: Internat. Kongreß für angew. Chemie 3, 748; vgl. Biedermanns Centralbl. 34 (1905), 377.

[2] B. Tacke: „Auf welchen Böden kann Thomasmehl durch bestimmte Rohphosphate ersetzt werden?“ Sonderabdruck aus der Hannoverschen Land- und Forstwirtschaftl. Ztg. Nr. 18 (1909).

[3] B. Tacke: a. a. O.

Der Versuch wurde auf gemergeltem, neu kultiviertem Hochmoor bei ausreichender Düngung mit Stickstoff und Kali ausgeführt. Versuchspflanze war Hafer. Es brachten gleiche Mengen Phosphorsäure in Form von

Thomasmehl	32,4	dz	Korn	47,0	dz	Stroh	p. ha
Algierphosphat	30,8	„	„	44,4	„	„	„ „
Lahnphosphorit	7,9	„	„	13,0	„	„	„ „
ohne Phosphorsäure	1,9	„	„	3,5	„	„	„ „

Bei jährlich wiederholter Düngung erreichte der Lahnphosphorit erst nach sechsjähriger Versuchsdauer in seiner Wirkung die beiden anderen Phosphate.

Weitere Versuche über den Düngewert verschiedener russischer Rohphosphate werden von D. Prjanischnikow[1] mitgeteilt. Es kamen wieder Sandkulturen zur Anwendung, denen je Topf 0,284 g Phosphorsäure gegeben wurde. Es ergaben sich folgende Mehrerträge gegenüber ungedüngt in Gramm:

Phophorite	Blaue Lupine	Gelbe Lupine	Senf	Erbse	Buchweizen	Wicke	Gesamt
Kostroma c	27,89	16,80	11,70	9,65	7,60	4,10	77,74
Kostroma b	24,98	9,10	14,35	10,02	5,02	4,37	67,84
Rjäsan	19,55	12,71	10,70	10,45	6,50	3,20	63,11
Smolensk	19,15	6,80	11,52	10,30	5,70	5,92	58,12
Kostroma a	15,36	11,29	13,20	5,97	9,47	2,45	57,14
Podolien	4,72	10,50	1,50	3,10	1,62	0,80	22,24
Kasan	20,61	14,05	10,58	5,60	8,82	3,05	62,71
Summa	132,26	81,25	72,28	55,09	44,75	23,89	

Die Phosphorsäuremengen in der Senfernte schwankten zwischen 6,6 mg (Phosphorit aus Podolien) und 55,7 mg (Kostroma b). Bei den Gramineen erwiesen sich wiederum sämtliche geprüften Rohphosphate als vollkommen wirkungslos.

Wie groß der Unterschied im Wirkungswert der verschiedenen Phosphate sein kann, geht aus einem Versuch W. Jakuschkins[2] hervor. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Phosphoriten, durch welche bei Gramineen kein Mehrertrag erreicht werden konnte, ergab das schon oben erwähnte Rohphosphat aus Sengiley (Gouvernement Simbyrsk) bei dreijährigen Versuchen mit Hafer, Gerste, Weizen und Hirse Ernten, die nur um ein Drittel hinter den mit löslicher Phosphorsäure erzielten zurückstanden. Auch einige andere Phosphoritproben aus den Gouvernements Simbrysk und Saratow verhielten sich ganz ähnlich. Alle zeichneten sich durch eine besonders große Löslichkeit in zitronensaurem Ammoniak aus. Die mit Sengileyphosphaten gedüngten Pflanzen enthielten nicht weniger Phosphor

[1] D. Prjanischnikow: Berichte von 1910, 1911 und 1912; vgl. Biedermeiers Centralbl. 43 (1914), 395.

[2] D. Prjanischnikow: Berichte von 1910, 1911 und 1912; vgl. Biedermanns Centralbl. 43 (1914), 399.

im Eiweiß und in den schwerlöslichen Phosphorverbindungen, als die mit löslicher Phosphorsäure gedüngten Pflanzen. Diese verhältnismäßig gut assimilierbaren Rohphosphate gehören ausschließlich der Gaultschicht der Kreideformation an.

Die Abhängigkeit der Assimilationsfähigkeit der Phosphorite von dem verschiedenen geologischen Alter geht aus folgenden Versuchen[1] in Sandkulturen mit Lupinen, Buchweizen und Senf hervor. Die Rohphosphate aus den Gaultischen Schichten ergaben eine besonders hohe Ausnutzbarkeit gegenüber den übrigen angewendeten Phosphoriten. An erster Stelle stand wiederum der Phosphorit von Sengiley. An Phosphorsäure fand sich in der Ernte je Gefäß:

A. Gelbe Lupinen:

Phosphorit	von Sengiley (gault.)	60,96 mg
„	„ Penza (neokom.)	41,92 mg
„	„ Durman (turon.)	20,45 mg
„	„ Sengiley (gault.)	96,89 mg
„	„ Sinenkije (gault.)	82,13 mg
„	„ Burluk (turon.)	43,75 mg

B. Buchweizen:

Phosphorit	von Sengiley (gault.)	102,0 mg
„	„ Mangischlak (gault.)	77,1 mg
„	„ Burluk (turon.)	71,5 mg
„	„ Nowoselki (Rjäsan)	49,5 mg
„	„ Kosjminski (Rjäsan)	27,5 mg

Trotz dieser teilweise recht erheblichen Unterschiede, äußert sich D. Prjanischnikow[2] doch dahin, daß diese in praktischer Beziehung gerade für die hauptsächlichen Kulturgewächse beinahe bedeutungslos sind, da alle Phosphorite von den Getreidearten beim Fehlen eines aufschließenden Faktors äußerst mangelhaft verwertet werden.

Auch über den Einfluß steigender Phosphoritmengen auf die Entwickelung verschiedener Pflanzen finden sich bei D. Prjanischnikow[3] folgende Versuchsergebnisse:

	ohne P_2O_5	Phosphorsäure in Form von Phosphoriten					$CaHPO_4$ 0,28 g P_2O_5
		0,56	1,02 g	1,68 P_2O_5	2,24	2,80	
Roggenernte	1,3	1,3	1,5	1,3	1,0	1,1	8,5
Weizenernte	1,2	2,5	2,6	2,0	3,1	3,7	14,5
Buchweizenernte	0,7	8,9	8,9	10,0	11,3	9,4	—

Auch hier ist die Unfähigkeit der Zerealien, den Phosphorit auszunutzen, deutlich ausgeprägt, obschon er in großen Mengen eingeführt wurde, wobei der Roggen in diesem Falle keinen Vorzug vor dem Weizen hat.

[1] D. Prjanischnikow: a. a. O. 400.
[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 279.
[3] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 125; vgl. Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 273.

b) Des Bodens.

Nachdem durch die Arbeiten von M. Fleischer und B. Tacke die gute Ausnutzbarkeit der Rohphosphate auf Moorboden erwiesen war, wurden immer wieder Versuche unternommen, diese billigen Phosphorsäuredüngemittel auch auf mineralischen Böden zu verwenden. Auf diesen Böden sind, wie schon die oben erwähnten älteren Arbeiten zeigen, sehr viele sich wiedersprechende Ergebnisse zutage getreten.

Von den jüngeren Versuchsanstellern hat C. Schreiber[1] für die Mineralphosphate im allgemeinen nur eine sehr geringe Wirkung feststellen können. Seiner Ansicht nach hängt der Erfolg der Mineralphosphatdüngung in erster Linie von der Natur des Bodens und der der Pflanze ab.

A. Sempolowski[2] führte Düngungsversuche mit rohem Phosphoritmehl, aus nicht kristallisierten rohen Phosphoriten hergestellt, bei Gerste aus. Als Versuchsboden diente lehmiger Sand- und Moorboden, der in hölzerne Versuchskästen gefüllt war. Das äußerst günstige Ergebnis (auf Lehmboden brachte die Düngung von 60 kg Rohphosphat 49% Mehrertrag gegenüber 30% beim Thomasmehl) läßt die Sicherheit dieser Zahlen fraglich erscheinen.

Ein anderes, äußerst günstiges Ergebnis der Ausnutzung von Rohphosphaten auf Mineralböden wird von F. W. Dafert und O. Reimair[3] mitgeteilt. „Das Algierphosphat hat zu den Sommerhalmfrüchten überraschend gut gewirkt und erwies sich als der Thomasschlacke gleichwertig."

Auch Feldversuche mit Klee ergaben bei Dafert[4] für die Ausnutzung des Algierphosphates eine brauchbare Wirkung.

Remy[5] kommt auf Grund seiner Feldversuche in verschiedenen Gegenden Deutschlands ebenfalls zu dem Schluß, daß die Phosphorsäure in Form von feingemahlenem Algierphosphat der Phosphorsäure guter Thomasmehle im allgemeinen gleichwertig ist und in ihrer Anwendungsfähigkeit durchaus nicht auf Moorböden im eigentlichen Sinne des Wortes beschränkt bleibt.

Auch A. Mayer[6] konnte für Algierphosphat eine fast ebenso gute Wirksamkeit wie für Thomasmehl feststellen. Der Versuchsboden war ein phosphorsäurearmer diluvialer Sandboden.

---

[1] C. Schreiber: Pouvoir dissolvant des diverses plantes pour le phosphate minéral par Constant Schreiber, Louvain 1897; vgl. Biedermanns Centralbl. 26 (1897), 803.

[2] A. Sempolowski: Zeitschrift für das Landw. Vers.-Wesen in Oesterreich 1 (1898), 267.

[3] F. W. Dafert und O. Reimair: Zeitschrift für das Landw. Vers.-Wesen in Oesterreich 3 (1900), 610.

[4] F. W. Dafert: Zeitschrift für das Landw. Vers.-Wesen in Oesterreich 4 (1901), 627.

[5] Remy: Deutsche Landw. Presse 29 (1902), 729, 753.

[6] A. Mayer: Deutsche Landw. Presse 33 (1906), 433.

Leider sind diese teilweise überaus günstigen Ergebnisse nicht ohne weiteres für die Allgemeinheit auszuwerten[1]. Es hat sich vielmehr auch in sehr vielen Fällen[2] ein negatives Bild ergeben: Die Wirkung der Rohphosphate erwies sich gleich Null oder war so gering, daß eine Düngung nicht lohnte.

D. Prjanischnikow[3] hat diese Abhängigkeit der Phosphoritwirkung vom Boden geprüft. Als Versuchspflanze verwandte er Sommerroggen, der keine energische Assimilationsfähigkeit der Wurzeln besitzt, also durchaus dem Boden selbst das Aufschließen der Rohphosphate überlassen muß. Das Ergebnis war wie folgt:

	Erhöhung der Ernte durch Phosphorite in Prozent der ungedüngten Kultur.
1. Schwarzerde	3%
2. Lehmiger Sand	24%
3. Podsol I	226%
4. Podsol II	372%

Dabei ist zu bemerken, daß Podsolböden stark ausgelaugte arme Waldböden von bleisandartiger Beschaffenheit mit stark saurem Charakter sind, wodurch sich in diesem Falle die außerordentliche Ertragserhöhung erklärt.

Ein anderer Versuch[4] mit Torferde und Schwarzerde ergab folgende Ertragserhöhungen:

	ohne Phosphorsäure	Phosphorit	Phosphorit + Chilisalp.	Superphosph. + Chilisalp.
Torferde	100	153	250	271
Schwarzerde	100	110	112	156

Auch weitere Versuche[5] ergaben dasselbe Bild. Böden von saurem Charakter zeigten in hohem Grade die Fähigkeit, Rohphosphate aufzuschließen.

„Der Einfluß des Bodens kann also die Eigenschaften des Phosphorits ganz wesentlich verändern und seinen Düngungswert demjenigen der wertvollsten Phosphate nähern[6]."

Im Gegensatz zu den Torfböden, die zweifellos durch ihren Reichtum an freien Säuren aufschließend wirken, ist diese Fähigkeit bei den Podsolböden in verwickelteren Ursachen zu suchen. Prjanischnikow ist der Ansicht, daß sich in den Podsolböden ein unlöslicher

---

[1] Vgl. O. Kellner: Zeitschrift für das Landw. Vers.-Wesen in Oesterreich 4 (1901), 127.

[2] Vgl. A. Petermann: Bull. de la Station Gembloux 17 (1878), 6; Ref. Biedermanns Centralblatt 8 (1879), 97; M. L. Guillaume: Ann. agronom. 7 (1881), 587; Ladureau: Neue Zeitschrift für Rübenz.-Ind. 22 (882), 241; Ulbricht: Der Landbote 10 (1892), 79; Kuhnert: Mittlg. der Deutsch. Landw. Ges. 42 (1905), 334; Brandt: Hannov. Land- und Forstwes.-Ztg. 58 (1905), 1226; Th. Remy: Landw. Jahrb. 40 (1911), 559; Neubauer: Deutsche Landw. Presse 68 (1918), 413; Schneidewind: Mittlg. der Deutsch. Landw. Ges. 38 (1923), 130.

[3] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 279.

[4] D. Prjanischnikow: Jahresber. für Agrik-Chemie 42 (1900), 171.

[5] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1901), 128.

[6] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 279/80.

„nicht mit Basen gesättigter" Komplex befindet, „der, wenn er auch nicht direkt sauer, so doch imstande ist, den Kalk des Phosphorits an sich zu reißen und dadurch letzteres zu zerlegen".

Nach Mattson[1] besitzen nur die adsorptiv ungesättigten Böden in hohem Maße die Fähigkeit, schwerlösliche Substanzen in Lösung zu bringen. „Das Nutzbarmachen von besonderen Substanzen für die Pflanzen wird durch den Sättigungsgrad des Bodens bestimmt. Es ist nicht unmöglich, daß die negativen Kolloide der Pflanzenwurzeln auch dieselbe festlegende[2] Kraft für OH-Ionen besitzen."

Außer durch diese saure Reaktion des Bodens ist aber noch durch einen anderen Umstand[3] eine verhältnismäßig gute Ausnutzung der Rohphosphatphosphorsäure gegeben. Selbst neutrale Böden können auf eine Rohphosphatdüngung reagieren, wenn sie nicht nur eine geringe „Fruchtbarkeit" sondern auch einen geringen „Reichtum" an Phosphorsäure aufweisen. Doch ist dieser Umstand in hohem Grade von den Eigenschaften der Pflanze abhängig, auf welche im nachstehenden näher eingegangen wird. Zunächst sei aber noch auf einen anderen einflußreichen Faktor verwiesen.

c) Der Nebendüngung:

Bei der Ausnutzung der Phosphorsäure durch die Pflanzen spielt die Nebendüngung eine wesentliche Rolle.

Bereits 1877 ist durch Eichhorn[4] festgestellt worden, daß das Lösungsvermögen des Wassers ebenso wie der mit Wasser versetzten Moorsubstanz für phosphorsaure Salze bei Anwesenheit gewisser Kalksalze weit geringer sei als ohne diese, und daß unter Umständen das Lösungsvermögen gänzlich aufgehoben werden kann.

R. Kießling[5] bestätigte diesen Befund. Das Aufschließungsvermögen des Moortorfes für schwer lösliche Phosphate wird durch die Gegenwart kaustischer oder kohlensauerer Alkalien am ungünstigsten beeinflußt. Gips und Chlorkalzium wirkten ebenfalls deprimierend. Die Herabsetzung der Lösungsfähigkeit des Moores ist auf die Sättigung der Humussäuren zurückzuführen.

Auch für die in der Heide enthaltene Phosphorsäure teilt M. Fleischer[6] mit, daß ein Zusatz von gebranntem oder kohlensaurem Kalk diese fast gänzlich unlöslich macht. Auch hier neutralisiert der Kalk die Humussäuren und bindet die Phosphorsäure.

Dieser Einfluß des Kalkes auf die Löslichkeit schwer löslicher Phosphate wurde auch von O. Kellner und O. Böttcher[7] festgestellt. Sie fanden, daß „der Kalk die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure um rund 67% herabgedrückt und auch die Wirkung der Boden-

[1] S. E. Mattson: Kolloidchemische Beihefte 14 (1921/22), 300.
[2] Im Text steht „adsorbierende".
[3] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 281.
[4] Eichhorn: Landw. Jahrb. 6 (1877), 965.
[5] R. Kießling: Landw. Jahrb. 12 (1883), 193.
[6] M. Fleischer: Landw. Jahrb. 20 (1891), 903.
[7] O. Kellner und O. Böttcher: Deutsche Landw. Presse 27 (1900), 665.

phosphorsäure ungünstig beeinflußt, in dem von den nicht mit Phosphorsäure gedüngten Gefäßen bei Sommerroggen ohne Kalk 20,2 g, mit Kalk nur 13,7 g Trockensubstanz geerntet wurde".

Söderbaum[1] konnte die Herabdrückung der Knochenmehlwirkung durch Kalk bestätigen, Super- und Dikalziumphosphat änderten ihre Wirkung durch Kalkzugabe nicht.

Im wesentlichen wurden Söderbaums Ergebnisse auch von B. Schulze[2] erhalten. Gleichzeitige Kalkung beeinträchtigte die Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure wenig, die der zitratlöslichen Phosphorsäure stärker, am stärksten die Phosphorsäure des Knochenmehles. Auch die Bodenphosphorsäure wird relativ schwerer löslich.

D. Prjanischnikow[3] bestätigt ebenfalls die Ergebnisse Söderbaums. Auch bei Anwendung von Phosphorit zeigte der Zusatz von kohlensaurem Kalk innerhalb der Grenzen von 0,25 bis 1% des Bodens eine stark deprimierende Wirkung, wie sie auch für Knochenmehl als Regel beobachtet wurde. Selbst bei Pflanzen, die schwer lösliche Phosphorsäure im allgemeinen gut ausnutzen, zeigten sich dieselben Erscheinungen. Auch frisch gefälltes Trikalziumphosphat, das sich bekanntlich durch gute Assimilierbarkeit auszeichnet, wurde in seiner Wirkung durch Kalziumkarbonat stark herabgedrückt. Bei den kalkfeindlichen Pflanzen Lupine und Flachs wirkte Kalziumkarbonat immer mehr oder weniger erniedrigend[4]. In bezug auf ihre Düngewirkung[5] können die Kalziumphosphate in zwei Gruppen geteilt werden, deren eine gegen Zusatz von Kalziumkarbonat wenig empfindlich ist (Mono- und Dikalziumphosphat, Thomasschlacke[6]), die andere dagegen eine starke Erniedrigung der Phosphorsäureaufnahme zeigt (Trikalziumphosphat, Knochenmehl und Phosphorit).

Im Gegensatz zu den schwer löslichen Kalziumphosphatverbindungen erleiden die schwer löslichen Eisen- und Tonerdephosphate, die im Boden als Formen der gebundenen Phosphorsäure eine gewisse Rolle spielen, unter dem Einfluß von Kalziumkarbonat keine erhebliche Wirkungsdepression[7].

E. W. Gaither[8] folgert dagegen sogar aus seinen Versuchen, daß Kalk unlösliche Phosphate im Boden durch Ersetzen des mit Phosphor verbundenen Eisens und Aluminiums löslich macht.

---

[1] H. G. Söderbaum: Meddelanden från Königl. Landbruks-Akademiens Experimentalfält Nr. 75, Bd. 1—14, Stockholm 1902; vgl. Biedermanns Centralbl. 32 (1903), 741.

[2] B. Schulze: Fühlings Landw.-Ztg. 53 (1904), 264.

[3] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 75 (1911), 358.

[4] D. Prjanischnikow: Ann. Inst. Agron. Moscou 15 (1909) 1, 1—15, Ref.; Jahresbericht Agrik-Chem. 12 (1909), 139.

[5] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 75 (1911), 376.

[6] Ebenso C. Schreiber: Zeitschrift für angew. Chemie (1900), 546.

[7] D. Prjanischnikow: a. a. O. 370.

[8] E. W. Gaither: Zeitschrift für angew. Chemie 1 (1911), 125; vgl. S. Kostytschew: Die unlöslichen Phosphorverbindungen 1881; W. F. Sutherst: The Chemical News. vol. 85 Nr. 2210; Ref. Biedermanns Centralbl. 31 (1902), 793; Gerlach: Landw. Vers.-Stat. Bd. 46; K. K. Gedroiz: Journal für exper. Landw. (1905), 686.

So berichtet z. B. weiter J. Wityn[1], daß durch Zuführung von Kalziumkarbonat zu Podsolböden die Verbindungen $AlPO_4$ und $FePO_4$ wieder in das $Ca_3(PO_4)_2$ übergehen.

Kostytschew hat das Ausscheiden von Kohlensäure aus einer Mischung von $AlPO_4$, $FePO_4$ und $CaCO_3$ bei längerem Stehen beobachtet.

Auch Gedroiz teilt in diesem Sinne mit, daß die Kalkung saurer Böden nicht selten das Phosphorsäurebedürfnis der Pflanzen herabsetzt.

Unter gewissen Bedingungen (eisenreiche Böden) kann der Kalk die Phosphorsäure in einem relativ leicht löslichen Zustand erhalten. „Für Phosphorsäure wird in einzelnen Fällen bemerkt, daß auf Böden, die reich an Eisenverbindungen sind, ein positiver Einfluß des Kalkes auf die Bedingungen einer Assimilierung der Phosphorsäure durch die Pflanzen möglich ist[2]." Auch umfangreiche Düngungsversuche von E. W. Magruder[3] ergaben, daß eine gleichzeitige Gabe von sauren Phosphaten und Kalziumkarbonat die Bildung wasserunlöslicher Eisen- und Aluminiumphosphate verhindere und dadurch die Ausnutzung der Phosphorsäure erhöhe. Nach Angabe von D. Prjanischnikow[4] ist diese Wirkung auf Trikalziumphosphat und Apatit direkt entgegengesetzt. Dieser verwickelte Vorgang bedarf noch der Aufklärung.

Der Kalk wirkt also einmal erhaltend auf die Formen der leichter löslichen Kalzium- und Magnesiumphosphate[5]. Das andere Mal scheint er die schwerlöslichen Eisen- und Aluminiumphosphate in leichter zugängliche Kalziumphosphate überzuführen.

Die ungünstige Wirkung der Kalkdüngung auf das Triphosphat läßt sich vielleicht damit erklären, daß die Pflanzen ihren Kalkbedarf aus der Kalkdüngung entnehmen und somit keine Veranlassung haben, dieses Phosphat anzugreifen.

In ähnlicher Weise wie Kalziumkarbonat wirken auch alle anderen basischen Stoffe. So ergab z. B. nach Prjanischnikow[6] die Zugabe von Eisenoxydhydrat in größeren Mengen zu Sandkulturen eine starke Depression auf die Assimilierbarkeit der Knochenmehlphosphorsäure.

Auch die ersten Versuche über den Einfluß saurer Nebendüngung sind von Eichhorn[7] angestellt worden. Die lösende Wirkung des Moores gegen schwer lösliche Phosphate ließ sich durch die Anwesenheit von Kaliumsulfat oder Kainit erheblich steigern.

R. Kießling[8] bestätigte durch seine Versuche das Ergebnis Eichhorns und stellte außer für Kainit auch für Chilesalpeter ein, wenn auch nur geringes Aufschließungsvermögen, fest. Sehr günstig wirk-

---

[1] J. Wityn: Die Fruchtbarkeit des Bodens in ihrer Beziehung zur Bodenazidität. Riga 1924. S. 26.

[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 396.

[3] E. W. Magruder: Journal Ind. and Eng. Chem. 9 (1920), 155; Ref. Jahresbericht für Agrik-Chemie (1922), 48.

[4] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 404.

[5] Vgl. Emmerling: Landw. Vers.-Stat. 52 (1899), 67.

[6] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 65 (1907), 35; vgl. Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 258/59.

[7] Eichhorn: Landw. Jahrb. 6 (1877), 965.

[8] Kießling: Landw. Jahrb. 12 (1883), 193.

ten Chlorkalium, Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. Kießling zieht aus seinen Untersuchungen bereits den Schluß, die Phosphorsäure der schwer löslichen Phosphate durch derartige Zusätze zur besseren Wirksamkeit zu bringen und hält dieses Verfahren für nur von der Preisfrage abhängig.

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet sind von D. Prjanischnikow[1] und seinen Schülern ausgeführt worden. Er untersuchte den Einfluß von Ammoniaksalzen auf die Ausnutzung der Phosphate und fand, daß die Einführung dieser als Stickstoffquelle die Aufnahmebedingungen der Phosphate in Vegetationsgefäßen ganz wesentlich veränderte. Selbst Getreidearten konnten auf diese Weise die Phosphorsäure der Phosphorite ausnutzen. Der Grund für diese Erscheinung liegt in der physiologischen Azidität der angewandten Salze.

Diese Beobachtungen konnten von einer Reihe anderer Forscher[2] bestätigt werden.

Der Auflösungsprozeß schwerlöslicher Phosphate durch physiologisch saure Salze wird von J. Schulow[3] folgendermaßen erklärt: „Wie es scheint, werden physiologisch saure Salze, wie sie die Ammoniumsalze darstellen, von den Wurzeln nicht als ganzes aufgenommen, sondern bereits in dem diese umgebenden Medium in Base und Säure gespalten, wobei nur die erstere von der Pflanze aufgenommen[4] wird, die letztere aber an Ort und Stelle verbleibt."

D. Prjanischnikow[5] ist wie Schulow zu der gleichen Vorstellung über die Wirkungsweise physiologisch saurer Salze gekommen.

E. A. Mitscherlich[6] und W. Simmermacher schreiben die durch physiologisch saure Salze (Ammonsulfat) gesteigerte Löslichkeit lediglich der Ionenreaktion und dem Massenwirkungsgesetz zu, wofür ihrer Ansicht nach besonders der Umstand spricht, daß eine Vermehrung der Ca-Ionen durch $CaSO_4$-Zusatz eine Verminderung der Phosphorsäurelöslichkeit zur Folge hat.

Bei Anwendung saurer Nebendüngung auf Kulturböden spielt insbesondere der Kalkgehalt eine große Rolle. Da die verschiedenen Böden auch verschiedene Mengen basischer Stoffe enthalten, so tritt auch eine verschieden starke Abstumpfung der Säuren ein[7].

---

[1] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 132.

[2] J. Sebelien: Tidskrift for der Norske Landbruk 16 (1909), 339; Ref. Jahresbericht Agrik-Chemie 12 (1909), 137; N. Nedokutschajew: Journal für exper. Landw. 14 (1913), 21; Ref. Jahresbericht Agrik-Chemie 16 (1913), 128; H. G. Söderbaum: Landw. Vers.-Stat. 63 (1906), 247; 68 (1908), 433; J. Schulow: Journal für exper. Landw. 3, S. 711; Ref. Biedermanns Centralbl. 33 (1904), 79; O. Böttcher: Landw. Vers.-Stat. 65 (1907), 407; P. Kossowitsch: Journal für exper. Landw. 5 (1904), 598; Ref. Biedermanns Centralbl. 34 (1905), 378.

[3] J. Schulow: a. a. O.

[4] Im Text steht „absorbiert".

[5] D. Prjanischnikow: V. Internationaler Kongreß für angew. Chemie. III. Bd., S. 748; Ref. Biedermanns Centralbl. 34 (1905), 376.

[6] E. A. Mitscherlich und W. Simmermacher: Landw. Vers.-Stat. 79/80 (1912), 71.

[7] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 65 (1907), 54.

III. Die Abhängigkeit der Bodenphosphorsäureausnutzung:

a) von der Art des Bodens.

Auch in bezug auf die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure zeigen die Böden erhebliche Unterschiede. Einen Beitrag zu diesem Punkt liefern die Arbeiten von O. Lemmermann und seinen Mitarbeitern[1]. Die Versuchsböden waren bisher ungedüngt geblieben und enthielten:

Rodenkirchen (toniger Charakter)	0,313%	Phosphorsäure
Geest-Gottberg (feinsandig)	0,095%	„
Nieder-Zwehren (sandig)	0,052%	„

Die Versuche wurden so angesetzt, daß der Versuchspflanze (Hafer) in den 7,3 kg fassenden Vegetationsgefäßen 0,4 bzw. 0,8 g Phosphorsäure in Form der zu prüfenden Böden zur Verfügung gestellt wurde. Diese Bodenmengen wurden mit soviel Glassand sorgfältig gemischt, daß die Gesamtmenge 7,3 kg betrug. Außerdem wurde ausreichend mit Stickstoff, Kali, Kalziumkarbonat, Magnesiumsulfat, Kochsalz und Eisensulfat gedüngt. Die gefundenen Zahlen zeigen, daß der Nutzungswert der Bodenphosphorsäure bei dem Boden Rodenkirchen am besten und bei dem Boden Geest-Gottberg am schlechtesten ist. Der Boden Nieder-Zwehren steht in der Mitte. Die einprozentige Zitronensäurelösung hat dieses verschiedene Verhältnis der Böden gegenüber der Pflanze am besten zum Ausdruck gebracht. Im Vergleich zur Düngerphosphorsäure ist die Wirksamkeit der Bodenphosphorsäure sehr gering. So wurde 0,183 g Phosphorsäure in Form von Ammoniumphosphat durch italienisches Raygras im ersten Schnitt zu 21,7%, in Form der fünf untersuchten Böden zu 0,98 bis 4,3% ausgenutzt.

b) Von der chemischen Zusammensetzung.

W. Schneidewind und Mitarbeiter[2] gaben ebenfalls eine bestimmte Menge Phosphorsäure (0,3 g pro Gefäß) in Form verschiedener Böden zu einem Sande. Als Vergleichsdüngung wurde Superphosphatphosphorsäure in gleicher Menge (0,3 g) gewählt. Der benutzte Lößboden enthielt die Phosphorsäure in verhältnismäßig schwer beweglicher Form, die beiden Sandböden waren auch reich an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure, hingegen arm an Kalk, Magnesia, Eisen und Tonerde. Trotzdem die Haferpflanzen keine ganz normale Entwicklung zeigten, so war doch deutlich zu erkennen, daß gleiche Mengen Phosphorsäure der verschiedenen Bodenarten eine sehr verschiedene Wirkung haben können. In leichten Sandböden mit geringen Mengen von Kalk und Magnesia, Eisen und Tonerde fand sich die Phosphorsäure in einer sehr leicht löslichen Form, während der betreffende Lehmboden mit seinem höheren Gehalt an diesen basi-

[1] O. Lemmermann, L. Fresenius und H. Wießmann: Landw. Vers.-Stat. 98 (1921), 155.

[2] W. Schneidewind, D. Meyer und H. Freese: Landw. Jahrb. (1906), 933; W. Schneidewind, D. Meyer und F. Münter: Jahresber. Agrik-Chemie (1922), 145.

schen Stoffen die Phosphorsäure in sehr schwer löslicher Form enthielt.

Maercker[1] fand, daß selbst Bodenarten, in welchen analytisch die gleichen Phosphorsäuremengen enthalten waren, und welche derselben Kategorie angehörten, z. B. sämtliche Lehmbodenarten waren, an dieselben Pflanzen sehr verschiedene Mengen von Phosphorsäure abgaben. Zwei Lehmbodenarten, welche beide genau 0,1% Phosphorsäure enthielten, gaben z. B. an Sommerweizen folgende Phosphorsäuremengen ab:

I	0,341 g
II	1,223 g

Dementsprechend produzierte auch der Boden II mehr, nämlich:

I	31,53 g Körner	und	58,0 g Stroh,	zusammen	89,53 g
II	104,40 g Körner	und	183,0 g Stroh,	zusammen	287,40 g

In einer Anzahl anderer Bodenarten zeigten sich zwar nicht Unterschiede von gleicher Höhe, aber immerhin solche von erheblichem Gewicht. Es kann also die Menge der den Pflanzen zugänglichen Phosphorsäure in gleichen Bodenarten bei gleichem Phosphorsäuregehalt sehr verschieden sein.

c) Von der physikalischen Beschaffenheit.

Dieser Unterschied kann sich teilweise auf die Verschiedenheit der physikalischen Beschaffenheit des Bodens begründen. So teilen O. Lemmermann und Mitarbeiter[2] mit, „daß bei gleichem Gehalt verschiedener Böden an assimilierbaren Pflanzenstoffen, aber bei verschiedener physikalischer Beschaffenheit, die Pflanzen ganz verschieden große Mengen Nährstoffe aufnehmen, je nachdem die Ernte infolge der physikalischen Eigenschaften der Böden größer oder geringer ausfällt. Es erscheint dann also, als ob die Böden verschieden große Mengen von für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffen enthalten hätten."

Weiter äußert sich nach P. Ehrenberg[3] der Einfluß der Witterung dahin, daß die Pflanzen in trockenen Jahren dem Boden nur wenig Phosphorsäure entnehmen. In dem trockenen Jahre 1893 enthielten z. B.:

Futterrübe	0,44%	Phosphorsäure	gegen	0,80%	bei normalem Gehalt,
Stroh	0,85%	Phosphorsäure	gegen	2,50%	bei normalem Gehalt,
Heu	2,92%	Phosphorsäure	gegen	4,30%	bei normalem Gehalt.

„Ob man nun in einer derart verminderten Phosphorsäureaufnahme eine Folge der verminderten Lösung allein sehen will, oder wie ich glaube, auch durch Wärme, bessere Durchlüftung des Bodens, und

---

[1] Maercker: Zeitschrift des Landw. Centralvereins der Provinz Sachsen 4 (1891), 105.

[2] O. Lemmermann, A. Einecke und L. Fresenius: Landw. Vers.-Stat. 89 (1917), 82.

[3] P. Ehrenberg: Illustr. Landw. Presse 37 (1917), 507; vgl. O. Nolte: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 102.

ähnliche, in einem trockenen Jahre stärker hervortretende Umstände bedingte Steigerung des Auftretens von Kalk in der Bodenlösung als maßgeblich erachten muß, bleibt für den Erfolg gleichgültig. Jedenfalls zeigen, nach allem, was wir wissen, unsere Kulturpflanzen in trockenen Jahren weniger Phosphorsäure aufs Hundert in ihrer Trockenmasse als sonst. Auch fallen die Ernten in trockenen Jahren der Menge nach meist geringer aus als in solchen mit einer durchschnittlichen Niederschlagsmenge."

Außer den bisher genannten äußeren Faktoren, welche auf die Ausnutzung der schwer löslichen Phosphate durch die Pflanzen von Einfluß sind, können noch die Eigenschaften der Pflanzen selbst Bedeutung gewinnen.

IV. Die Abhängigkeit der Pflanzen, die Phosphorsäure auszunutzen:

Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Düngerbedürfnis der Kulturpflanzen, d. h. ihr spezifischer Anspruch an den Düngungszustand des Bodens, bzw. den Gehalt des Bodens an leicht löslichen Nährstoffen nach Gattung und Spezies ein außerordentlich abweichender ist und sich zudem durchaus nicht in allen Fällen mit dem spezifischen Nährstoffbedürfnis der betreffenden Pflanzengattung identifiziert.

a) Von dem Verlauf der Nährstoffaufnahme.

Da sich das Düngerbedürfnis einer Pflanze in dem Verlauf ihrer Nährstoffaufnahme äußern muß, so sei auf diesen kurz eingegangen.

Die in dieser Hinsicht grundlegenden Arbeiten von Hellriegel, Drechsler[1] und Wagner[2] seien nur erwähnt.

Der von Wagner als „Neues Prinzip der Düngung" aufgestellte Satz: „Die Kulturpflanzen müssen in erster Linie mit denjenigen Stoffen gedüngt werden, die sie sich aus Ursache ihrer spezifischen Eigenschaften relativ am schwierigsten anzueignen vermögen," erfuhr durch G. Liebscher[3] folgende Erweiterung: „Das Düngerbedürfnis der Kulturpflanzen ist abhängig, nicht nur von dem Verhältnis zwischen dem Stoffgehalt des Bodens und der Ernte, sondern außerdem von dem zeitlichen Verlauf der Stoffaufnahme und der quantitativen Ausbildung des Wurzelsystems während derselben." Nach Ansicht Liebschers[4] wirken außer der absoluten Menge von Nährstoffen, welche die Ernte dem Boden entzieht, und außer dem Verhältnis zwischen Stoffaufnahme und Produktion der organischen Substanz, unbedingt noch andere, gleich wichtige Umstände mit, um ein Düngerbedürfnis verschiedener Art bei unseren Kulturpflanzen hervortreten zu lassen. Wichtig ist ferner die Zeit der Stoffaufnahme, da man annehmen muß, daß es für die Pflanze schwieriger ist die nötigen Mengen Nährstoffe aufzunehmen, wenn die Aufnahme im Frühjahr oder Herbst stattfinden muß, als wenn eine hohe Luft- und Boden-

[1] Drechsler: Journal für Landw. 32 (1884), 303.
[2] P. Wagner: Düngungsfragen. Berlin 1887.
[3] G. Liebscher: Sitzungsbericht der Jen. Ges. 4, III (1886).
[4] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 345.

temperatur die Prozesse im Boden begünstigt. Auch das Lösungsvermögen der Wurzeln kann möglicherweise geringer sein, wenn die Pflanze bei höherer Sommertemperatur durch eine stärkere Wasseraufnahme einen Teil ihres Stoffbedarfes decken kann.

Auch die Zeitdauer der Stoffaufnahme ist von Wichtigkeit. Je größer der Zeitraum ist, auf welchen sich die Aufnahme einer gewissen Nährstoffmenge erstreckt, desto kleinere Mengen leicht löslicher Stoffe werden auf einmal nötig sein.

Große Bedeutung ist der Menge und Beschaffenheit der Wurzeln zuzusprechen. Pflanzen mit sehr stark entwickeltem Wurzelnetz vermögen einem größeren Bodenraum die Nährstoffe zu entziehen, als Pflanzen mit dürftiger Wurzelausbildung. Allem Anschein nach vermag die erstere einem ärmeren Boden die gleiche Nährstoffmenge zu entziehen als die letztere einem besseren Boden. Die Wurzelmengen verschiedener Pflanzengattungen, -arten und -varietäten können selbstverständlich nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Sogar dieselbe Pflanzenform bildet ihr Wurzelsystem verschieden aus. Um bei Nährstoffmangel einen größeren Bodenraum ausnutzen zu können, werden die Wurzeln länger und dünner als im entgegengesetzten Falle.

Des weiteren betont G. Liebscher[1], daß es wohl nicht zu bezweifeln ist, daß auch noch tieferliegende qualitative Unterschiede in dem Lösungsvermögen der Wurzeln verschiedener Pflanzen bestehen.

Auch L. Hecke[2] kommt auf Grund seiner mit Kartoffeln angestellten Versuche zu dem Ergebnis, daß der Verlauf der Nährstoffaufnahme als eine konstante Eigentümlichkeit der Pflanzen aufgefaßt werden muß und somit eine Ursache der verschiedenen Düngebedürfnisse unserer Kulturpflanzen abgibt.

H. Kappen[3] äußert sich zu der Nährstoffaufnahme wie folgt: „Der Eintritt der Nährstoffe aus der Lösung in die Wurzel geht jedenfalls nach ganz besonderen Gesetzmäßigkeiten vor sich, die man wohl etwas unklar als Wahlvermögen der Pflanzen bezeichnet hat, die aber, wie mir scheint, durch die von botanischer Seite in den letzten Jahren betriebenen Untersuchungen über den Ionenaustausch zwischen Pflanzenwurzeln und Nährlösung mehr und mehr des Rätselhaften entkleidet werden."

Da besonders die Leguminosen und Gramineen hinsichtlich ihrer Ernährung starke Unterschiede aufweisen, hat O. Lemmermann[4] diese beiden Pflanzenfamilien einer eingehenden Prüfung unterzogen und dabei festgestellt, daß die Gramineen ein oft nicht unbeträchtlich größeres Wasserdurchströmungsvermögen als die Leguminosen besitzen. „Es ist anzunehmen, daß diese Eigenschaft, wenigstens zum Teil, in dem Fehlen der Hydathoden bei den Leguminosen seinen Grund hat." Die Gramineen können also in der Zeiteinheit mehr

[1] G. Liebscher: a. a. O.
[2] L. Hecke: Journal für Landw. 43 (1895), 325.
[3] H. Kappen: Landw. Vers.-Stat. 91 (1918), 33.
[4] O. Lemmermann: Landw. Vers.-Stat. 67 (1907), 214—237.

Wasser und darin gelöste Nährstoffe aufnehmen als die Leguminosen. Um diesen Nachteil bei der Ernährung auszugleichen, haben die Leguminosen verschiedene Einrichtungen erworben und die Wasseraufnahme sowie Transpiration dadurch vergrößert. Erwähnt sei nur die große Blattoberfläche, die Variationsbewegung der Blätter, die stärkere Ausscheidung der Assimilationsprodukte in Form von unlöslicher Stärke. Des weiteren haben sie sich zum Zwecke ihrer Stickstoffernährung mit Knöllchenbakterien zusammengeschlossen. Ferner haben sie ein tiefergehendes Wurzelsystem ausgebildet, um sich mit seiner Hilfe auch aus denjenigen Bodenregionen Nährstoffe und Wasser zu entnehmen, wo ihnen andere Pflanzen weniger Konkurrenz bereiten können. Außerdem weisen viele Papillionaceen neben Bakteriensymbiose auch noch eine Mykorhizensymbiose auf, was ebenfalls im Interesse der Nährstoffaufnahme gelegen ist. Ein weiterer Unterschied besteht in den Wurzelaziditäten, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

b) Von der Art der Wurzelausscheidung.

Bei der Lösung der schwer löslichen Phosphorsäure des Bodens und der Rohphosphate spielt die Frage der Wurzelausscheidungen eine große Rolle. Es stehen sich hier zwei Ansichten gegenüber. Die eine, vertreten von Dyer, Kunze, Lemmermann und Pfeiffer mit seinen Mitarbeitern, besagt, daß die Pflanzenwurzeln außer Kohlensäure noch andere Säuren auszuscheiden vermögen, mit deren Hilfe sie schwer lösliche Mineralstoffe in eine aufnehmbare Form überführen können, während die andere Ansicht, fußend auf die Arbeiten von Czapek, Aberson und Mitscherlich allein der Kohlensäure die auflösende Wirkung zuschreibt.

Dyer[1] stellte Versuche mit dem wässerigen Auszuge aus der ganzen Wurzelmasse an und kam zu dem Ergebnis, daß zur Neutralisation dieses Auszuges Lauge verbraucht wurde. Er fand, daß die Leguminosen einen stärker sauren Wurzelsaft als die Getreidearten besassen.

Czapek[2] versuchte die Art der Wurzelausscheidungen dadurch festzustellen, daß er eine aus Gips und Tonerdephosphat hergestellte polierte Platte unter wachsende Wurzeln legte. Aus der Tatsache, daß sich keine Korrosionsfiguren zeigten, schloß er, daß die Pflanzenwurzeln keine organischen Säuren ausscheiden. Der Versuch ist nicht einwandfrei, da Gips in Wasser und Kohlensäure angegriffen wird. Bezüglich der Azidität der Wurzelausscheidungen fand Czapek, daß die Ausscheidungen der Lupinenwurzeln stärker sauer reagieren als die Getreidearten.

Kunze[3] ließ unverletzte Keimwurzeln auf Lackmupapier einwirken, beobachtete die verschieden starke Färbung des Lackmus-

[1] Dyer: Journal of the chemical Society, March 1894. S. 115—167; vgl. Biedermanns Centralbl. 23 (1894), 799.
[2] Czapek: Biochemie der Pflanzen, Bd. 2, S. 872.
[3] Kunze: Jahrb. f. wissenschaftl. Bot., Bd. 42, S. 357.

farbstoffes und zog hieraus den Schluß, daß die Pflanzen Säuren von verschiedener Azidität abgegeben haben. Die Ergebnisse sind auch nicht einwandfrei, da als Stickstoffquelle Ammonsalze angewandt worden sind und infolgedessen eine Unterscheidung zwischen Azidität der Ausscheidungen und der physiologischen Azidität nicht möglich war. Außerdem konnte Nitrifikation eintreten, da die Kulturen nicht steril waren. Die Ergebnisse sind aber dadurch beachtenswert, daß außer Lupinen, Bohnen, Erbsen und Linsen auch die Keimwurzeln von Hafer und Roggen das Lackmuspapier stark röteten.

Lemmermann[1] titrierte zur Feststellung der Azidität des Wurzelsaftes diesen mit 0,1 normaler Natronlauge und erhielt folgende Zahlen:

Gramineen[2]		Leguminosen	
Buchweizen	38,8	Lupinen	104,4
Roggen	33,1	Wicken	94,0
Weizen	32,2	Erbsen	77,0
Gerste	25,9	Bohnen	58,4

Die Unterschiede in der Azidität des Wurzelsaftes sind also bei Gramineen und Leguminosen recht erheblich, aber auch die Lemmermannschen Ergebnisse bringen keine Klärung in die Frage nach der Art der Wurzelausscheidungen, da es zweifelhaft bleibt, wie der verschiedene Säuregehalt des Wurzelsaftes sich im Boden betätigt. Lemmermann kommt ebenso wie Kunze zu dem Ergebnis, aß in den Wurzelausscheidungen organische Säuren vorhanden sind.

Die exakteste von allen bisher benutzten Untersuchungsmethoden wurde von Aberson[3] angewandt. Er bestimmte die Wasserstoffionenkonzentration der Wurzelausscheidungen auf elektrometrischem Wege. Die Ergebnisse stimmen mit den qualitativen Befunden Kunzes zum größten Teil überein. Aberson kommt zu dem Schluß, daß die Wurzelsekrete keine nennenswerte Wasserstoffionenkonzentration besitzen, und daß die schwerlöslichen Bodenteile, insonderheit die Phosphate in der schleimigen Hülle der Wurzelhaare in Lösung gebracht werden.

Pfeiffer und seine Mitarbeiter[4] versuchen die Frage der Ausscheidung auf indirektem Wege durch Bestimmung des Aneignungsvermögens verschiedener Kulturpflanzen für schwerlösliche Phosphate zu lösen. Die bessere Ausnutzung der schwerlöslichen Phosphate durch die Leguminosen läßt darauf schließen, daß diese eine stärkere Säure ausscheiden als die Zerealien. Diese Unterschiede lassen sich durch künstliche Zufuhr von Kohlensäure nicht aufheben.

---

[1] Lemmermann: Landw. Vers.-Stat. 67, 207.
[2] Buchweizen gehört zu den Polygonaceen.
[3] Aberson: Jahresbücher für wissenschaftl. Bot. 47, 41.
[4] Pfeiffer: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 217.

Auf dem gleichen Wege wie Pfeiffer kommt Mitscherlich[1] zu dem entgegengesetzten Ergebnis, daß die Aufschließung schwerlöslicher Stoffe ausschließlich der Kohlensäure zuzuschreiben sei. Er begründet diese Schlußfolgerung damit, daß das Verhältnis der Wirkungsfaktoren verschiedener Düngemittel für eine große Reihe der verschiedensten Kulturpflanzen konstant sei, und daß alle Kulturpflanzen die gleichen Wurzelausscheidungen haben müßten.

In neuerer Zeit hat H. Kappen[2] die Frage der Wurzelausscheidungen eingehend untersucht. Er benutzte die Methode Abersons und bestimmte die Wasserstoffionenkonzentration der ausgepreßten Wurzelsäfte. Zum Vergleich stellte er die Titrationsazidität fest und prüfte die Reaktion der Säfte gegen Lackmuspapier. Er konnte die von Dyer und Lemmermann[1] festgestellten Aziditätsverschiedenheiten bestätigen. Die Legimunosen zeigen, mit Ausnahme der Buschbohne eine höhere Azidität als die Gramineen. Beim Senf ergab sich trotz einer verhältnismäßig hohen Titrationsazidität nur eine niedrige Wasserstoffzahl. Der Buchweizen übertraf bei allen Prüfungen alle übrigen Pflanzenwurzeln nach der sauren Seite hin. Dieser Befund stimmt mit dem physiologischen Verhalten überein. Aus der Tatsache, daß bei verschiedenen Säften trotz des Verbrauches von Lauge die Wasserstoffzahlen keine saure Reaktion zeigten, glaubt Kappen schließen zu können, daß hier organische Säuren mit ihren Neutralsalzen vorliegen.

c) Von der auflösenden Kraft der Bakterien.

Daß an den Lösungsvorgängen im Boden bzw. der Phosphorsäure und anderer Mineralstoffe eine ganze Anzahl Faktoren beteiligt sind, welche diesen Prozeß teils fördernd, teils hemmend beeinflussen, ist schon in der älteren Literatur mehrfach zum Ausdruck gebracht worden. Hauptsächlich hat man die Kohlensäure und die Humussäuren dafür verantwortlich gemacht. Erst in neuerer Zeit hat man diese Untersuchungen auch dahin ausgedehnt, die Beziehungen zwischen Phosphorsäure und Bodenbakterien näher zu prüfen. Zahlreiche Forscher kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Bakterien eine lösende Wirkung auf die Phosphate ausüben.

S. de Grazia und U. Cerza[4] kommen zu der Annahme, daß durch den Bedarf der vegetativen Substanz von Mikroorganismen an löslichen Phosphaten die Lösung des Trikalziumphosphates herbeigeführt wurde.

Nach C. G. Hopkins und A. L. Whitnig[5] haben insonderheit die Nitritbakterien (die die im Boden befindlichen Ammoniakverbindun-

[1] Mitscherlich: Landw. Jahrb. 49 (1916), 376.
[2] H. Kappen: Landw. Vers.-Stat. 1 (1918), 91.
[3] A. a. O.
[4] S. de Grazia und U. Cerza: Staz. sperim. agr. Ital. 39 (1906), 817; Ref. Biedermanns Centralbl. 37 (1908), 85.
[5] C. G. Hopkins und A. L. Whitnig: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 2 (A) (1923), 87.

gen zu Nitritverbindungen oxydieren) die Fähigkeit, Kalzium und Phosphor aus unlöslichem Phosphat in lösliche Form überzuführen.

Nach E. Kröber[1] kommt für das Löslichwerden der Phosphorsäure im Boden durch die Tätigkeit der Bakterien und Hefen in erster Linie die Kohlensäure in Betracht, daneben auch andere von Bakterien gebildeten Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure u. a. Die Gegenwart von Kalk in basischer Form, kohlensaurem Kalk, Magnesia, Ammoniak und ähnlichen Verbindungen, welche von der Kohlensäure wie von stärkeren Säuren leichter angegriffen werden wie die Phosphate selbst, verhindert das Löslichwerden der Phosphorsäure, solange noch ein Ueberschuß dieser basischen Stoffe vorhanden ist.

W. G. Sackett und Mitarbeiter[2] sprechen gewissen Bodenbakterien die Fähigkeit zu, bei günstiger Entwicklung unabhängig von der Säurebildung unlösliche Phosphate in lösliche Formen zu überführen.

Daß auch die Stickstoffquelle der Bakterienkulturen einen wesentlichen Einfluß auf die Lösungsvorgänge ausübt, hat E. Kröber[3] in der vorher erwähnten Arbeit ausgeführt. Er legt vor allen Dingen der physiologischen Reaktion der Stickstoffverbindung ziemlichen Wert bei.

Diese Auffassung wird von R. Perrotti[4] geteilt. Nach ihm wirken Ammoniaksalze günstig, während Salpeter sich weniger aktiv verhält.

Auch A. Duschetschkin[5] ist der Ansicht, daß parallel mit der Bindung der Phosphorsäure durch die Mikroorganismen auch ein Lösungsprozeß stattfinden muß.

S. A. Severin[6] fand, daß die gelöste Phosphorsäure von der Kohlensäureausscheidung unabhängig ist. Er nimmt an, daß die Bildung leichtlöslicher Phosphorsäure im Boden nicht nur auf den Prozessen von Phosphorsäurebindung durch die Bakterien und ihrer Lösung unter dem Einfluß von Kohlensäure beruht, sondern daß noch eine Reihe anderer biochemischer Erscheinungen mitwirken.

Nach J. Stoklasa[7] werden „die wasserunlöslichen Phosphate im Boden von den Mikroorganismen (Auto- und Heterotrophen) durch Kohlensäure und organische Säuren angegriffen. Die aufschließende Wirkung wird nicht allein durch die in großen Mengen entstehende

---

[1] E. Kröber: Journal für Landw. 57 (1909), 5.

[2] W. G. Sackett, A. I. Patten und Ch. Brown: Zeitschrift für angew. Chemie 1 (1911), 711.

[3] E. Kröber: Jahresbericht für Landw. 57 (1909), 5.

[4] R. Perotti: Staz. sperim. agrar. ital. 42 (1909), 537; vgl. Biedermanns Centralbl. 39 (1910), 717.

[5] A. Duschetschkin: Journal für exper. Landw. (1911), 666; vgl. Biedermanns Centralbl. 41 (1912), 305.

[6] S. A. Severin: Bericht der bakteriologisch-agronomischen Station Moskau 1913, Nr. 20; vgl. Biedermanns Centralbl. 43 (1914), 671; Centralbl. für Bakteriologie 32 (1912), 498; vgl. Biedermanns Centralbl. 41 (1912), 513; Centralbl. für Bakteriologie 28 (1910), 561; vgl. Biedermanns Centralbl. 40 (1911), 590.

[7] J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden. Jena 1911.

Kohlensäure ausgeübt, sondern auch durch bei dem Abbau der Kohlenhydrate gebildete organische Säuren. Die Aufschließung der Phosphate hängt von der Art der Tätigkeit der Mikroorganismen im Boden ab. Bei Versuchen mit chemisch reinen Phosphaten und Bakterien, die elementaren Stickstoff assimilieren, zeigte sich, daß ein Teil der Phosphate in Monophosphate umgewandelt wurde, und fast derselbe Teil, ja bei manchen Phosphaten sogar ein größerer Teil von den Bakterien assimiliert und in organische Formen, namentlich in Nukleoproteide und Phosphatide übergeführt wird. Bei den Rohphosphaten war die Lösungswirkung geringer. Ganz andere Verhältnisse herrschen hingegen in Ackerböden. In der Lösung konnte überhaupt kein wasserlösliches Phosphorsäureanhydrid festgestellt werden. Das in Monophosphat übergeführte Anhydrid wurde von den Bakterien assimiliert. Der Assimilisationsgrad war bei vielen Böden überraschend groß. Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß das Phosphorsäureanhydrid wahrscheinlich als leicht assimilierbares Humusphosphat im Boden vorkommt. Das Wurzelsystem der Pflanzen vermag seinen Phosphorbedarf aus diesen organischen Phosphorverbindungen im Boden zu decken. Die biologische Bindung[1] steht demnach in einem engen Verhältnis zu der Ernährung der höheren Pflanzen. In allen adsorptiv gesättigten, fruchtbaren Böden, die einen schwach alkalischen Charakter besitzen, ist das Phosphorsäureanhydrid meistens in organischen Formen, in minder fruchtbaren oder unfruchtbaren Böden größtenteils in anorganischen Formen vertreten."

Sehr beachtenswert ist endlich die Auffassung von Mattson[2], wonach die Phosphatzersetzung durch Bakterien als ein Adsorptionsvorgang aufgefaßt werden kann, bei welchem die Mikroorganismen als Adsorbens zu betrachten sind.

V. Die Löslichkeit in chemischen Agentien im Vergleich zu der Löslichkeit durch die Pflanzen.

Nachdem schon im vorhergehenden auf die Unstimmigkeiten hingewiesen worden ist, die sich bei den Analysen infolge Abstumpfung der Säuren, Zurückgehen der gelösten Phosphorsäure usw. ergeben, soll in nachstehendem das Verhältnis geprüft werden, in welchem die dem Boden oder Düngemittel durch die chemischen Agentien entzogenen Phosphorsäuremengen zu den durch die Pflanzen aufgenommenen stehen.

Nach Maercker[3] erzeugt der an zitratlöslicher Phosphorsäure reichste Boden auch die phosphorsäurereichsten Pflanzen.

A. Kudaschew[4] erhielt bei Schwarzerdeböden durch einhalbprozentige Oxalsäure den besten Aufschluß über den Reichtum derselben

[1] Im Text steht „Adsorption".

[2] S. E. Mattson: Kolloidchemische Beihefte 14 (1921/22), 300.

[3] M. Maercker: Zeitschrift des Landw. Centralvereins der Provinz Sachsen, Jahrg. 4 (1891), 105; vgl. Biedermanns Centralbl. 20 (1891), 566.

[4] A. Kudaschew: Journal für exper. Landw. 6 (1905), 457; vgl. Biedermanns Centralbl. 35 (1906), 508.

an assimilierbarer Phosphorsäure. Die fruchtbarsten Schwarzerdeböden enthielten auch die größten Mengen an oxalsäure-löslicher Phosphorsäure.

W. Schneidewind und Mitarbeiter[1] sind der Ansicht, daß die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in Zitronensäure für gewisse Fälle einen Anhalt über das Phosphorsäurebedürfnis gibt. „Enthält ein an Kalk, Magnesia, Eisen und Tonerde armer Sandboden nennenswerte Mengen an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure, so wird er auf eine Phosphorsäuredüngung im allgemeinen nicht reagieren, auch dann nicht, wenn er einen niedrigen Gehalt an Gesamtphosphorsäure aufweist." Er muß demnach die Phosphorsäure in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form enthalten. „Ein schwerer, an Kalk, Magnesia und Tonerde reicher Boden muß dagegen erheblich größere Mengen an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure enthalten, wenn er auf eine Phosphorsäuredüngung nicht reagieren soll." Die in diesem Boden enthaltenen Phosphorsäuremengen sind in ihrer Bindungsform für die Pflanzen nur schwer zugänglich.

J. König[2] untersuchte die Beziehungen zwischen der im Boden durch die Pflanzen und der demselben durch die Analyse entzogenen Phosphorsäure. „Zwischen den von den Pflanzen aufgenommenen und den durch die zweiprozentige Zitronensäure gelösten Mengen Bodenphosphorsäure stellen sich daher noch ungünstigere Verhältnisse als bei Berücksichtigung der durch Dämpfen gelösten Menge heraus; es muß daher besonders bei Kalk- und Tonböden die Phosphorsäure durch chemische Agentien schwerer löslich sein, als sie aufnehmbar ist für die Pflanzen."

Dagegen fanden O. Lemmermann und Mitarbeiter[3], daß, unter den Bedingungen ihrer Versuchsanstellungen, die einprozentige Zitronensäure bei den Laboratoriumsversuchen erheblich mehr von der Bodenphosphorsäure löst als die Pflanzen in den Vegetationsgefäßen.

J. Hanamann[4] untersuchte die Phosphorsäureaufnahme durch Gerste auf einem Alluvialboden mit einem Phosphorsäuregehalt von 0,152%. An einprozentige kalte Salpetersäure gab der Boden nach halbstündigem Schütteln 0,0333% lösliche Phosphorsäure ab. Durch die Pflanzen wurde dagegen aus den ungedüngten Gefäßen nur der 40. Teil dieser leicht löslichen Phosphorsäure aufgenommen. Da durch eine Düngung mit phosphorsaurem Kali kein Mehrertrag erzielt werden konnte (erst nach Zusatz von Nitraten), so müssen den Pflanzen genügende Mengen dieser Nährstoffe (Phosphorsäure und Kali) in aufnehmbarer Form zur Verfügung gestanden haben. Unter Zugrundelegung der an einprozentige kalte Salpetersäure abgegebenen Phosphorsäuremengen (0,0333%) hätten die fünf Töpfe 14,65 g leicht

[1] W. Schneidewind, D. Meyer und H. Freese: Landw. Jahrbuch 35 (1906), 933.

[2] J. König: Landw.-Vers.-Stat. 66 (1907), 450.

[3] O. Lemmermann, A. Einecke und L. Fresenius: Landw. Vers.-Stat. 98 (1921), 179.

[4] J. Hanamann: Zeitschr. f. d. Landw. Versuchswesen in Oesterreich 7 (1904), 806.

lösliche Phosphorsäure enthalten. Durch einprozentige kalte Ameisensäure wurden nur 0,0385% gelöst, so daß den Pflanzen nur 2,50 g durch diese Säure lösliche Phosphorsäure zur Verfügung gestanden hätten. Immerhin war auch diese Menge noch viermal so groß als die von den Gerstenpflanzen aus dem Boden aufgenommene.

Hartwell und Kellog[1] entnahmen dem Versuchsboden ein Jahr nach der letzten Düngung Proben, um darin die Menge der assimilierbaren Phosphorsäure zu bestimmen und dieselbe alsdann mit dem Phosphorsäuregehalt der in demselben Jahre von den Parzellen geernteten Pflanzen in Vergleich zu bringen. Die Hälfte der Gesamtphosphorsäure war an organische Substanz gebunden. Verdünntes Ammoniak entzog dem Boden bedeutend größere Mengen Phosphor als Salpetersäure von gleicher Stärke. In keinem Falle vermochten die Lösungsmittel Unterschiede in der Assimilierbarkeit des Phosphors zu geben, die den durch die Ernten gezeigten analog waren. Nach Ansicht dieser Forscher dürfte es zweifelhaft erscheinen, ob es irgendein Lösungsmittel gibt, das dem Boden Mengen von Phosphorsäure entzieht, die zu denjenigen der entnommenen Ernte in bestimmter Beziehung ständen.

K. K. Gedroiz[2] untersuchte verschiedene Böden und stellte fest, daß zwischen der Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in zweiprozentiger Zitronen- und Essigsäure und dem Grade in dem Gerste und Lein hinsichtlich dieses Elementes sichergestellt sind, für verschiedenartige Böden kein Parallelismus besteht, wohl aber, und zwar in hohem Grade, für gleichartige Böden.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind von O. Lemmermann und Mitarbeitern[3] ausgeführt worden. Um den Gesamtgehalt des Bodens an Phosphorsäure und die relative Löslichkeit derselben festzustellen, wurde der Boden in Extraktionsgefäßen mit bestimmten Mengen eines schwach wirkenden Lösungsmittels ständig ausgelaugt und die innerhalb bestimmter Zeiten in Lösung gegangenen Mengen bestimmt. Die benutzten fünf Böden hatten folgende Gehalte an Gesamtphosphorsäure:

1. Toniger Boden	0,313%	Gesamtphosphorsäure
2. Feinsandiger Boden	0,095%	„
3. Toniger Wiesenboden	0,081%	„
4. Sandiger Waldboden	0,052%	„
5. Lehmiger Sandboden	0,077%	„

Zu dieser Bestimmung wurden 10 g des zerriebenen und gebeutelten Bodens mit 20 ccm Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht.

Beim Digerieren mit zehnprozentiger Salzsäure auf dem Wasserbad wurden folgende Mengen von Phosphorsäure in den betreffenden Böden gelöst:

---

[1] Hartwell und Kellog: Zeitschr. für angew. Chemie (1908), 158.
[2] K. K. Gedroiz: Journal für exper. Landw. 2 (1901), 745.
[3] O. Lemmermann, A. Einecke und L. Fresenius: Landw. Vers.-Stat. 89 (1917), 81.

1. Toniger Boden . . . 0,262% Gesamtphosphorsäure
2. Feinsandiger Boden . 0,085% „
3. Toniger Wiesenboden . 0,057% „
4. Sandiger Waldboden . 0,052% „
5. Lehmiger Sandboden . 0,060% „

Um die Löslichkeit der Phosphorsäure dieser Böden zu bestimmen, ließ man 30 Liter einprozentige Zitronensäure durch ein Versuchsgefäß hindurchtropfen. Von der Gesamtphosphorsäure (gleich 100 gesetzt) gingen folgende Mengen in Lösung:

	durch Auftropfen	durch 8stündiges Schütteln
1.	64,3	22,05
2.	25,7	7,37
3.	30,0	8,64
4.	41,9	9,62
5.	50,1	36,36

Durch das Schütteln wurde also bei weitem nicht die Phosphorsäuremenge gelöst wie durch Auftropfen.

Die zur Ergänzung mit den fünf Böden angestellten Vegetationsversuche führten zu folgendem Ergebnis: Die durch Salzsäure ermittelte relative Löslichkeit der Phosphorsäure bringt den Wirkungswert nur ungenügend zum Ausdruck, wogegen die einprozentige Zitronensäure den Wirkungswert der Phosphorsäure einigermaßen deutlich zeigt[1]. Mit Ausnahme eines Bodens ändert sich die Wirkung der Phosphorsäure, gemessen am Mehrertrag, gemäß ihrer Löslichkeit in einprozentiger Zitronensäure. Auch durch weitere Versuche bestätigte sich, daß die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch die Pflanzen und die relative Löslichkeit fast immer Hand in Hand gingen.

Für Rohphosphate wurden ungefähr die gleichen losen Abhängigkeitsverhältnisse von Löslichkeit in chemischen Agentien und Ausnutzbarkeit durch die Pflanzen gefunden. D. Prjanischnikow[2] berechnete die Menge der in zweiprozentiger Zitronensäure löslichen Phosphorsäure, mit der jedes Versuchsgefäß gedüngt worden war, und fand, daß diese Zahlen in keinem besonderen Verhältnis zu den Ernten standen:

NaH_2PO_4	Phosphorit aus			
	Kostroma	Smolensk	Rjäsan	Podolien
	g	g	g	g
0,270	0,233	0,225	0,209	0,171

Auf das Phosphat mit der geringsten Löslichkeit entfiel auch die kleinste Ernte, aber offenbar entzog die zweiprozentige Zitronensäure derselben Menge Phosphorit weit mehr Phosphorsäure, als es der Hafer vermochte.

[1] Ebenso O. Lemmermann, L. Fresenius und H. Wießmann: Landw. Vers.-Stat. 98 (1921), 164.
[2] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 53 (1902), 118.

Alle diese Arbeiten enthalten mehr oder weniger nur eine Bestätigung der Ansicht Th. Pfeiffers und seiner Mitarbeiter[1], wonach bei der chemischen Düngemittelanalyse ebensowenig wie bei der chemischen Bodenanalyse ein Nachahmen der sich im Boden im Laufe einer Vegetationsperiode abspielenden mannigfaltigen Umsetzungen möglich ist, so daß sich ein befriedigendes Resultat nur in Ausnahmefällen erreichen läßt. Solange es sich um ein und denselben Boden, bzw. Bodentypus, oder dieselben Arten von Rohphosphaten handelt, bietet die Analyse nützliche Ergebnisse für die Beurteilung der Phosphorsäureausnutzung durch die Pflanzen. Will man aber verschiedene Böden oder Rohphosphate in dieser Hinsicht vergleichen, so bieten sich mannigfache Schwierigkeiten[2].

VI. Die Ausnutzung der Phosphorsäure der Rohphosphate bzw. des Bodens durch Versuche mit

a) Gramineen:

1. Hafer. Ueber den Verlauf der Nährstoffaufnahme beim Hafer teilt G. Liebscher[3] mit, daß in der ersten Hälfte der Vegetationszeit die Stoffaufnahme, dagegen in der zweiten Hälfte die Produktion organischer Substanz überwiegt. Der Hafer scheint in dieser Hinsicht bei weitem besser gestellt zu sein als die Gerste, bei der die erste Hälfte der Stoffaufnahme wesentlich kürzer ist als die Produktionszeit für organische Substanz. Außerdem hat der Hafer in der ersten Vegetationsperiode mehr Zeit, um über die Nährstoffaufnahme zu verfügen. Anscheinend bleibt ihm diese Ueberlegenheit auch während der zweiten Periode. Für die Haferpflanzen ist deshalb der Vorrat an leicht assimilierbaren Nährstoffen nicht so zur Bedingung geworden wie bei der Gerste. Nach Liebschers Ansicht begründet sich die Bescheidenheit des Hafers in seinen Ansprüchen an den Nährstoffgehalt des Bodens gegenüber der Gerste, obwohl er dem Boden mehr Nährstoffe entzieht als diese, höchstwahrscheinlich auf die längere erste Vegetationsperiode, die verschiedene quantitative Entwicklung des Wurzelsystems und die größere Zeitdauer, während der die Wurzeln tätig sind.

Auf Grund dieser Befunde könnte man zu der Ansicht neigen, daß der Hafer einigermaßen befähigt sein muß, schwer lösliche Mineralphosphate auszunutzen. Die Untersuchungen von C. Schreiber[4]

---

[1] Th. Pfeiffer: W. Simmermacher und M. Spangenberg: Landw. Vers.-Stat. 89 (1916), 203; vgl. Biedermanns Centralbl. 46 (1917), 288.

[2] E. J. Russel und I. A. Prescott: Journal of Agr. Science 8 (1916), 65; Ref. Jahresbericht Agrik-Chemie 60 (1917), 44; W. Schneidewind, D. Meyer und H. Frese: Landw. Jahrbuch 35 (1906), 933; H. Kappen: Landw. Vers.-Stat. 91 (1918), 24; E. A. Mitscherlich: Die Phosphorsäurefrage, Leipzig 1923, S. 74; J. Hasenbäumer: Die Phosphorsäurefrage, Leipzig 1923, S. 77.

[3] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 377.

[4] C. Schreiber: Pouvoir dissolvent des diverses plantes pour le phosphate minéral, Louvain 1897; Ref. Biedermanns Centralbl. 26 (1897), 803; vgl. auch A. Petermann: Bull. de la Stat. agric. de Gembloux 17 (1878), 6.

zeigen aber, daß das Lösungsvermögen dieser Pflanze bei Sandboden, der keine organische Substanz enthielt, dafür gleich Null war. Selbst bei altem Wiesenland und Heidehumus war die Fähigkeit des Hafers, Mineralphosphate auszunutzen, wenig von Bedeutung. Nur gewisse, stark saure Böden und urbargemachte Heide ergaben bisweilen gute Erfolge.

Für die Ausnutzung der schwer löslichen Knochenmehlphosphorsäure zeigt der Hafer nach den Untersuchungen von D. Prjanischnikow[1] eine gewisse, wenn auch geringe Befähigung und scheint darin dem Sommerroggen und sogar dem Klee in etwas überlegen zu sein.

	KH_2PO_4	Knochenmehl	ohne P_2O_5
Hafer	11,0	3,68—4,19	1,77
Sommerroggen	11,62	0,85—2,42	0,22
Klee	13,52	0,33—1,82	—

Jedoch lassen sich diese Unterschiede zwanglos durch den Verlauf der Nährstoffaufnahme bei der Haferpflanze erklären. Der Mehrertrag gegenüber „ohne Phosphorsäure" ist trotzdem noch sehr gering. Allem Anschein nach ist hier der hohe Gehalt an Basen im Versuchsboden die Ursache der schlechten Phosphorsäureverwertung, denn an anderer Stelle[2] teilt D. Prjanischnikow einen Versuch mit, bei dem steigende Mengen Kalziumkarbonat zugesetzt wurden, die eine deutliche Erntedepression zur Folge hatten:

Hafer in Normalkultur	Knochenmehl				ohne P_2O_5
	ohne $CaCO_3$	0.1 %	0,3 %	1 % $CaCO_3$	
19,2	8,3	3,7	3,9	1,7	0,9

Trikalziumphosphat verhält sich in dieser Hinsicht wie Knochenmehl:

$Ca_3(PO_4)_2$	0	1/4 %	1/2 %	3/4 %	1 % $CaCO_3$
	18,9	—	15,4	8,3	8,0 g

Nach D. Prjanischnikow[3] scheinen alle Basen die gleiche hemmende Wirkung zu haben.

Die Ernteteigerung durch Knochenmehlphosphorsäure ist also in hohem Grade von den begleitenden Umständen abhängig. Bei Böden mit normalem Kalkgehalt wird diese Form der Phosphorsäure bei Hafer gegenüber der Phosphoritphosphorsäure keinen besonderen Vorteil bieten. So betrug die Ertragserhöhung durch Phosphorit[4] bei Hafer 11 bis 20% der Ernte mit löslicher Phosphorsäure und selbst eine Steigerung der angewendeten Mengen auf das zehnfache brachte keinen Erfolg[5]. Auch bei P. Kossowitsch[6] bewegte sich die durch Phosphoritdüngung bewirkte Ertragserhöhung bei Hafer durchaus in den von D. Prjanischnikow angegebenen Grenzen.

[1] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 256.
[2] Ebenda S. 258 und 290.
[3] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 258/59.
[4] Ebenda S. 272.
[5] Ebenda S. 273.
[6] Ebenda S. 275.

Selbst bei einem stark phosphorsäurebedürftigen, sandigen, wenig humushaltigen Lehmboden, der nach D. Prjanischnikow[1] eine verhältnismäßig gute Ausnutzung der Rohphosphatphosphorsäure gewährleistet, fand O. Böttcher[2] bei seinen Versuchen mit Agrikultur-, belgischem Kreide- und Forsellesphosphat bei Hafer nur unwesentliche Mehrerträge gegenüber ungedüngt, im Vergleich zu den mit wasserlöslicher Phosphorsäure gedüngten Pflanzen. Daß auch die Ausnutzung der Rohphosphatphosphorsäure auf diesen phosphorsäurearmen Böden in hohem Grade von den Eigenschaften der Pflanze abhängig ist, wurde auch bereits von D. Prjanischnikow[3] betont.

Die in bezug auf Basen ungesättigten Böden mit neutraler Reaktion verhalten sich jedoch anders. K. K. Gedroiz[4] führt auf Grund seiner Versuche die bessere Wirkung des Phosphorits auf diesen Umstand zurück. Die an Basen ungesättigten neutralen Böden ergaben einen doppelten Ertrag an Hafer gegenüber den an Basen gesättigten.

Auch nach P. Kossowitsch[5] hat der Hafer nur auf deutlich sauren Böden aus dem Phosphorit Nutzen gezogen. Auf Böden, die selbst keine ausgesprochene Azidität aufweisen, oder bei denen diese durch Kalkzufuhr unterdrückt war, wurde die Phosphoritphosphorsäure kaum aufgenommen.

Zum Vergleich seien an dieser Stelle die Versuche von Allan Baguley[6] erwähnt. Er benutzte zur Düngung rein hergestellte Phosphate und fand, daß bei Eisen- und Aluminiumphosphat der Hafer wohlentwickelte Pflanzen bildete. Bei Anwendung von Kalziumphosphat dagegen keimte der Hafer zwar, ging aber ein. Im Vergleich zum Superphosphat war der mit Eisen- und Aluminiumphosphat gedüngte Hafer kürzer im Stroh und länger in den Rispen. Bei Anwendung von geglühten und ausgewaschenen Salzen ergab das unlösliche Kalziumphosphat eine deutlich geringere Wirkung bei Hafer als das Eisenphosphat. Der Versuchsboden war in allen Fällen ausgewaschener und geglühter weißer Sand, dem 3% Kalziumkarbonat beigemischt war.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden von H. G. Söderbaum[7] und D. Prjanischnikow[8], aus denen ebenfalls her-

---

[1] Ebenda S. 281.
[2] O. Böttcher: Illustr. Landw.-Ztg. 1903, 31; Ref. Biedermanns Centralbl. 32 (1903), 655.
[3] D. Prjanischnikow: a.-a. O.
[4] K. K. Gedroiz: Journal für exper. Landw. 1911, S. 816; Ref. Biedermanns Centralbl. 41 (1912), 448.
[5] P. Kossowitsch: Russ. Journal für exper. Landw. 10 (1909), 839.
[6] Allan Baguley: Journal of Agricultural Science, Januar 1912, Vol. IV. Part. 3, p. 318; Ref. Biedermanns Centralbl. 41 (1912), 676.
[7] H. G. Söderbaum: Meddelanden från Königl. Landbruks-Akademiens Experimentalfält. Nr. 67, p. 1—15, Stockholm 1901; Ref. Biedermanns Centralbl. 31 (1902), 233.
[8] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 65 (1906), 23; Ref. Biedermanns Centralbl. 36 (1907), 507.

vorgeht, daß der Hafer das Trikalziumphosphat nur sehr schlecht auszunutzen vermag.

Ganz im Gegensatz zu dem geglühten oder schon vor längerer Zeit hergestellten Trikalziumphosphat wird das frisch gefällte Salz selbst von Hafer ausgezeichnet verwertet[1].

Tonerdephosphat wird nach den Versuchen D. Prjanischnikow[2] in Sandkulturen von den Haferpflanzen sehr gut ausgenutzt. Selbst das Glühen beeinträchtigt die Löslichkeit für die Pflanzenwurzel nicht allzu sehr.

Wie verhält sich nun der Hafer gegenüber der Bodenphosphorsäure? Nach P. P. Déherain[3] lieferte eine Haferart (Salines) von 1 ha im Jahre 1888 auf den in den vorigen Jahren gedüngten Parzellen 37 Meterzentner Korn, auf den immer ungedüngt gebliebenen Parzellen 31 Meterzentner Korn. Im Jahre 1891 wurde auf den während der vorhergehenden Jahre gedüngten Parzellen 36 Meterzentner, auf den bis 1891 nicht gedüngten, dann aber mit Superphosphat gedüngten Parzellen 30 Meterzentner und auf den auch 1891 ungedüngt gebliebenen Parzellen 28 Meterzentner Korn geerntet. Es wurden also in den beiden Versuchsjahren von 1 ha ungedüngtem oder erschöpften Boden durch den Hafer nur einige Meterzentner Korn weniger geerntet als von dem immer gedüngt gebliebenen Boden. Selbst Superphosphat vermochte den Ertrag auf dem bisher ungedüngten Boden nicht wesentlich zu steigern. Schon auf Grund dieser Versuche kommt Déherain zu dem Schluß, daß die Wurzeln der Pflanzen nicht alle in dem gleichen Maße befähigt sind, Phosphate zu lösen. Die guten Ernteergebnisse bei den ungedüngten Parzellen haben ihren Grund in der Fähigkeit des Hafers, mittels saurer Wurzelausscheidung die Sesquioxydphosphate des Bodens in Lösung zu bringen.

Obwohl man die Ansicht Déherains über die Art der Phosphorsäurebindung nicht zu teilen braucht, geht aus den Versuchen doch wohl hervor, daß der Hafer in diesem Falle die Bodenphosphorsäure gut ausgenutzt hat.

Auch Versuche von D. Meyer[4] lassen dieselbe verhältnismäßig gute Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch Hafer erkennen. Von drei zur Untersuchung herangezogenen schlesischen Böden reagierte nur einer auf die Superphosphatdüngung.

2. Weizen. Der Weizen nimmt den größten Teil der mineralischen Nährstoffe bereits in der Jugend auf. So speichert er auch die Phosphorsäure in dieser Periode auf, um sie späterhin an die Körner abzugeben[5]. Es zeigen weiter die Düngungsversuche von

[1] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 266.
[2] D. Prjanischnikow: a. a. O. S. 269.
[3] P. P. Déherain: Annales agronomiques 17 (1891), 445; vgl. Biedermanns Centralbl. 21 (1892), 728.
[4] D. Meyer: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (1924), 67; 3 (1924), 354/55.
[5] J. Adorjan: Journal für Landw. 1902, S. 193; vgl. Biedermanns Centralbl. 32 (1903), 591.

D. Prjanischnikow[1], bei denen schwer- und leichtlösliche Phosphate bei Weizen in Vergleich gesetzt sind, ein völliges Versagen der Düngungen mit schwerlöslichen Phosphoriten (Kostroma, Smolensk, Rjäsan, Podolien). Während die lösliche Phosphorsäure (NaH_2PO_4) 12,2 g mittlere Weizenernte ergab, betrug die Ernte selbst bei doppelter Gabe Phosphorsäure in Form von Phosphorit nur 1,14 g[2]. Durch Erhöhung[3] der zugegebenen Mengen läßt sich die geringe Ausnutzbarkeit des Phosphorits nicht steigern. Bei der zehnfachen Menge stieg die Ernte nur wenig.

3. Gerste. Der Verlauf der Nährstoffaufnahme der Gerste[4] hat viel Aehnlichkeit mit der des Weizens. Die Aufnahme ist vor dem Schossen relativ sehr stark überwiegend gegenüber der in der folgenden Zeit. In gleicher Weise schließt G. Liebscher[5] aus seinen Versuchen, daß die Gerstenpflanzen für eine Zufuhr von Nährstoffen in leicht aufnehmbarer Form sehr dankbar sind. Das Zurücktreten der Nährstoffaufnahme gegenüber dem Aufbau organischer Substanz in den späteren Lebensabschnitten läßt eine außerordentliche Zufuhr von Nährstoffen durch direkte Düngung in der Zeit nach Beginn des Schossens nicht mehr nötig erscheinen. Das heißt mit anderen Worten, daß die Gerste für eine Düngung mit allmählich sich zersetzenden und auflösenden Düngemitteln, wie Stallmist, Knochenmehl u. a. wenig dankbar sein kann.

Da die Gerste die Nährstoffe vorwiegend in der ersten Wachstumsperiode aufnimmt, so ist ihr Verhalten gegenüber den schwer löslichen Phosphaten gegeben. D. Prjanischnikow[6] fand, daß die Gerste in Sandkulturen nicht imstande war, die Phosphorsäure der Phosphorite (Kostroma, Smolensk, Rjäsan, Podolien) in merkbarem Grade auszunutzen. Die Ernten näherten sich denen solcher Pflanzen, denen Phosphorsäure gänzlich vorenthalten war. Die Bildung der Körner war äußerst gering. Auch die Steigerung der angewendeten Phosphoritmenge auf das Zehnfache brachte keine Ertragserhöhung[7].

4. Roggen. Auch der Roggen gleicht nach Ansicht G. Liebschers in seiner Nährstoffaufnahme dem Weizen[8]. Die Tatsache, daß der Roggen in seinen Ansprüchen an den Boden und Dünger viel bescheidener ist als der Weizen, erklärt sich aller Wahrscheinlichkeit nach in erster Linie durch die kräftigere Entwicklung des Wurzelsystems bei dem ersteren.

Nach Remy[9] dagegen verteilt sich die Phosphorsäureaufnahme des Roggens verhältnismäßig gleichzeitig über die ganze Vegetationszeit.

---

[1] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 117.
[2] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 272.
[3] Ebenda S. 273.
[4] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 405.
[5] G. Liebscher: a. a. O. 365.
[6] D. D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 117; vgl. Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 271.
[7] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 273.
[8] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 404.
[9] Remy: Journal für Landw. 44 (1896), 86.

Er zieht aus diesem Umstand den Schluß, daß der Roggen langsam wirkende Phosphorsäurequellen in bester Weise auszunutzen vermag.

Diese Ansicht steht allerdings nicht im Einklang mit den Ergebnissen der Düngungsversuche. So lieferte z. B. nach R. R. Schroeder[1] der Winterroggen bei Phosphoritdüngung nur 5,9 g gegenüber 97 g bei Düngung mit KH_2PO_4. „Ohne Phosphorsäure" ergab 3,5 g. Auch D. Prjanischnikow[2] stellte fest, daß sich der Roggen nicht entwickeln konnte, wenn ihm die Phosphorsäure in Form von Rohphosphat zugeführt wurde.

	Roh-phosphat	Knochen-phosphat	Kalziumphosphat prim.	sek.	tertiär
Roggenernte	1,8	12,5	22,4	24,5	23,1
Weizenernte	3,9	15,0	21,1	25,9	25,0

Die Phosphorsäure wurde auf jedes Gefäß in gleicher Menge (0,2 g) gegeben. Wie beim Weizen änderte auch beim Roggen eine Steigerung der Düngung auf das Zehnfache das Ergebnis nur wenig.

Sommerroggen lieferte bei Prjanischnikow ganz ähnliche Resultate wie Winterroggen[3]. Nach den Arbeiten von M. von Wrangell[4] wird der Apatit von ihm gar nicht ausgenutzt, der Obolensandstein und der Lahnphosphorit nur mangelhaft.

D. Prjanischnikow[5] hat ferner Versuche angestellt, um die Unterschiede zwischen Pflanzen festzustellen, die, wenn sie auch einander nahe stehen, wie Roggen und Weizen, Gerste und Hafer, so doch verschiedene Anforderungen an den Dünger stellen. Als Phosphorsäurequellen fanden Phosphorit, Knochenmehl, Thomasmehl, Tri-, Di- und Monokalziumphosphat Verwendung. Unter den Bedingungen des Versuchs konnten die erwarteten Unterschiede zwischen Weizen und Roggen jedoch nicht beobachtet werden.

5. Hirse. Entsprechend den Phosphorsäurequellen zeigte auch die Hirse große Verschiedenheiten in ihrer Entwicklung[6]. Während lösliche Phosphorsäure hohe Erträge lieferte (29,07 g) brachte die doppelte Menge von Phosphorsäure in Form von Phosphorit sehr klägliche Erntemengen (0,58 g). Auch Knochenmehl ergab nur eine ganz unmerkliche Steigerung[7].

6. Mais. Als letzte der Gramineen sei noch der Mais erwähnt, welcher ebenfalls keinerlei spezifisches Aufschließungsvermögen für Rohphosphat (Obolensandstein) bekundete[8].

Aus diesen voraufgegangenen Ausführungen geht bereits eindeutig hervor, daß den Gramineen unter normalen Bedingungen der

[1] R. R. Schröder: Ann. d. Landw. Inst. Moskau 1899, Heft IV.
[2] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 34 (1905), 742; vgl. Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 256 und 265.
[3] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 278.
[4] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 19.
[5] D. Prianischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 121.
[6] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 118; Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 272.
[7] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 256.
[8] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 29.

Versuchsanstellung die Fähigkeit, Rohphosphatphosphorsäure auszunutzen, direkt abgesprochen werden muß. Dagegen kann die Bodenphosphorsäure in gewissen guten Böden den Phosphorsäurebedarf der Pflanzen annähernd (wie ja alle Ernten, die keine Phosphorsäure in der Düngung erhalten haben, zur Genüge beweisen!) oder, wie z. B. beim Hafer, sogar vollständig decken. Doch sollen diesen mehr oder weniger einseitigen Befunden noch weitere vergleichende Versuche zur Seite gestellt werden.

Zunächst gilt es aber erst noch, die Ausnutzung der Rohphosphat- bzw. Bodenphosphorsäure durch die Leguminosen, Cruciferen u. a. einer kurzen Betrachtung zu unterziehen.

b) Leguminosen.

Auch bei den Leguminosen läßt die Nährstoffaufnahme einen Rückschluß auf die Ausnutzungsfähigkeit der verschiedenen Phosphate zu. G. Liebscher[1] beobachtete mehr oder weniger bei allen Leguminosen in der Jugend und in der letzten Zeit der Vegetation eine Steigerung der Phosphorsäureaufnahme. Im Gegensatz zu den Gramineen nehmen also die Leguminosen während der ganzen Wachstumsperiode ziemlich gleichmäßig Phosphorsäure auf. Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes gewinnt die Ansicht, daß die Leguminosen in der Lage sind, während dieser relativ längeren Zeit der Stoffaufnahme auch schwer lösliche Phosphate auszunutzen, eine gewisse Rechtfertigung.

1. Lupine. Die Lupine weist im großen und ganzen eine regelmäßige Stoffaufnahme auf[2]. D. Prjanischnikow[3] nennt für die Lupine folgende Zahlen im Gewicht der Ernte:

ohne Phosphorsäure	3,1 g
mit Rohphosphat	16,0 g
mit Knochenmehl	17,5 g

Die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch die Lupinen ist wohl nicht so ohne weiteres zu verallgemeinern, wie es O. Lemmermann[4] tut, wenn er schreibt: „Lupinen wird man z. B. wohl stets ohne Phosphorsäure anbauen können, um Höchsterträge zu erhalten." F. Brüne und B. Tacke[5] kamen nämlich bei ihren Untersuchungen an Neukulturen auf Heidesandböden von mittlerer Zusammensetzung, für die der Anbau von Lupinen eine große Bedeutung hat, zu ganz negativen Ergebnissen. Die Lupine war nicht imstande, „die Bodenphosphorsäure für die Erzielung befriedigender Ernten genügend auszunutzen". Auch von Prondzynski[6] sah bei einem

[1] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 471.

[2] G. Liebscher: a. a. O.

[3] D. Prjanischnikow: Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 22 (1904), 184; Ref. Biedermanns Centralbl. 34 (1905), 742.

[4] O. Lemmermann: Die Phosphorsäurefrage, Leipzig 1923, S. 16; vgl. Heinrich: Dünger und Düngen, Berlin 1922, S. 156.

[5] F. Brüne und B. Tacke: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (1924), 46; vgl. B. Schulze: Landw. Vers.-Stat. 83 (1913), 130.

[6] P. von Prondzynski: Wissenschaftl. Versuchstätigkeit als Hilfsmittel landw. Produktionsvermehrung. Dissert. Breslau 1924. S. 242.

Düngungsversuch mit Knochenmehl und Rohphosphat zu gelben Lupinen eine deutliche Wirkung gegenüber dem ungedüngten Sandboden, der normal gedüngten Roggen getragen hatte. Brüne sagt am angegebenen Orte noch: „das von Aeroboe[1] in seiner Schrift: ‚Neue Düngerwirtschaft ohne Auslandsphosphate' vorgeschlagene Verfahren, einseitige Stickstoffkalidüngung zu allen schmetterlingsblütigen Pflanzen als wesentlichstes Mittel der Phosphorsäureersparnis, hat mithin, wie es nicht anders zu erwarten war, hier glänzend versagt und seine Befolgung würde hier, wie sicher auch auf allen anderen Böden ähnlicher Beschaffenheit, geradezu verhängnisvoll sein". F. Brüne und B. Tacke benutzten zu ihren Versuchen Neukulturen. Die Phosphorsäure entstammte also nur dem ursprünglichen natürlichen Vorrat des Bodens[2]. Es ist möglich, daß ein qualitativ besserer Boden, sowie die Anreicherung der Ackerkrume mit Resten von früheren Düngungen das Bild zugunsten einer Aufnahme der Bodenphosphorsäure durch die Lupinen verschieben wird[3].

2. Klee. Die gleiche Unfähigkeit, Bodenphosphorsäure zu verwerten, geht auch aus einem Versuch von P. Kossowitsch[4] für Rotklee hervor. Trotz kräftiger Stickstoffdüngung gingen die Pflanzen ohne Phosphorsäuredüngung zugrunde. Desgleichen teilt O. Lemmermann[5] eine Beobachtung mit, wonach zwar der Roggen seinen Phosphorsäurebedarf vollkommen aus der durch Düngungsreste angereicherten Bodenphosphorsäure zu decken vermochte, nicht aber der auf den Roggen folgende Klee. Er zeigte ein so starkes Phosphorbedürfnis, daß auf einen befriedigenden Ertrag nicht mehr gerechnet werden konnte.

Auch der Inkarnatklee reagierte nach Remy[6] deutlich auf eine Phosphorsäuredüngung, während Kartoffeln, Hafer und Roggen ihren Phosphorsäurebedarf aus dem Boden und dem gereichten Stalldünger decken konnten.

Auf Grund seiner Befunde über die Nährstoffaufnahme kam G. Liebscher[7] zu der Feststellung, daß der Rotklee für eine Düngung mit schnell assimilierbarer, leicht löslicher Phosphorsäure keine besondere Dankbarkeit zeigen wird. Dadurch, daß Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzproduktion fast vollkommen parallel verlaufen, kann der Rotklee nicht befähigt sein, eine plötzliche Mehraufnahme von Nährstoffen gleich schnell zu verarbeiten.

c) Gramineen — Leguminosen.

Am deutlichsten und einwandfreiesten treten die Unterschiede zwischen Gramineen und Leguminosen natürlich bei den vergleichenden Versuchen zutage.

---

[1] Aereboe: Neue Düngerwirtschaft ohne Auslandsphosphate. Berlin 1922.
[2] F. Brüne und B. Tacke: a. a. O. S. 45.
[3] Vgl. D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 281.
[4] P. Kossowitsch: Journal für exper. Landw. 6 (1905), 567.
[5] O. Lemmermann: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 16.
[6] Remy, Mentzel und v. Lengerkes Landw. Kalender (1916), 86.
[7] G. Liebscher: Journal für Landw. 35 (1887), 462.

1. Hafer — Wicken. M. von Wrangell[1] berichtet z. B., daß beim Anbau von Wickhafer die Wicken den Obolensandstein ebenso gut verwertet haben wie das Thomasmehl, der Hafer dagegen die Phosphorsäure des Obolensandsteins nur schlecht ausnutzte.

2. Hafer — Lupine. Drechsler[2] teilt mit, daß, wenn man auf demselben Boden Hafer neben Lupinen baut und zu beiden Früchten mit Phosphorsäure und Stickstoff düngt, diese Düngung beim Hafer regelmäßig eine Ertragssteigerung bewirkt, bei Lupinen dagegen wirkungslos ist. Seiner Ansicht nach entnimmt die Lupine ihren Phosphorsäurebedarf dem Boden, während der Hafer die Phosphorsäure des Düngers mit Vorliebe oder vollständiger ausnutzt, als die im Vorrate des Bodens.

Auch Th. Pfeiffer und E. Blanck[3] haben bei ihren Versuchen festgestellt, daß die Lupinen die reichlich fließende Phosphorsäurequelle des Dikalziumphosphats schlechter als der Hafer zu verwerten vermochten. In einem phosphorsäurearmen Kulturboden konnte nach B. Schulze[4] auch bei der Lupine durch Phosphorsäuredüngung eine Ertragssteigerung hervorgerufen werden. Pfeiffer und Blanck halten es immerhin für höchst charakteristisch, „daß die Lupine ihr Phosphorsäurebedürfnis auf Böden zu decken vermag, die für andere Pflanzenarten in fraglicher Richtung sich als unzureichend erweisen, woraus ein besonderes Aufschließungsvermögen der Lupinen für schwerer zugängliche Phosphate gefolgert werden muß". Eine weitere Stütze erhält dieser Satz auch noch dadurch, daß die Lupinen die im Odersande vorhandene Phosphorsäure besser als der Hafer auszunutzen vermochten[5].

3. Hafer — Erbsen. Anders verhielten sich die Erbsen dem Hafer gegenüber[6]. Die Pflanzen waren wiederum in Odersand gezogen und hatten keine Phosphorsäure, wohl aber eine vollkommene Mineraldüngung erhalten. Die Phosphorsäurebilanz ergab folgendes Bild:

	Hafer	Erbsen	
In der Saat	0,0122	0,0418	g P_2O_5
In der oberirdischen Substanz .	0,0281	0,0356	g „
In den Wurzeln	0,0109	0,0169	g „
Also in der Gesamternte . .	0,0390	0,0525	g „
Folglich ein Plus von	0,0268	0,0107	g P_2O_5

In der oberirdischen Erbsenerntesubstanz war weniger Phosphorsäure enthalten als in der Erbsensaat. Beim Hafer dagegen zeigte die Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes der oberirdischen Substanz eine erhebliche Zunahme gegenüber der Saat. Die Graminee

[1] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 28.
[2] Drechsler: Journal für Landw. 32 (1884), 310.
[3] Th. Pfeiffer und E. Blanck: Landw. Vers.-Stat. 84 (1914), 101.
[4] B. Schulze: Landw. Vers.-Stat. 83 (1913), 130.
[5] Th. Pfeiffer und E. Blanck: a. a. O. S. 100.
[6] E. Blanck: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 212.

hat dem Odersand, wie aus der Phosphorsäurebilanz deutlich hervorgeht, bedeutend mehr Phosphorsäure entzogen als die Leguminose.

Vegetationsversuche auf verschiedenen Sandsteinen[1] ergaben folgende Phosphorsäuremengen:

	Schlegeler Sandstein	Hockenauer Sandstein	Warthauer Sandstein	Graudorfer Sandstein
Phosphorsäure löslich in HCl	0,089 %	0,027 %	0,008 %	0,005 %
Phosphorsäure in der Haferernte	0,0087 g	0,0075 g	0,0154 g	0,0056 g
Phosphorsäure in der Erbsenernte . . .	0,0295 g	0,0255 g	0,0323 g	0,0243 g

In den Phosphorsäuremengen des Hafers und der Erbse zeigt sich innerhalb der Kreidesandsteine fast durchweg ein gleichsinniges Steigen und Fallen, was allerdings der Salzsäurelöslichkeit durchaus nicht entspricht, da der an Phosphorsäure reichste Hockenauer Sandstein durch den um ein Drittel an Phosphorsäure ärmeren Warthauer Sandstein um das Doppelte in seinem Phosphorsäuregehalt in der Ernte übertroffen wird.

Die Nährstoffmengen, welche lediglich den Sandsteinen durch die Ernten entzogen waren, ergaben folgende Zahlen[2]:

	Schlegeler Sandstein	Hockenauer Sandstein	Warthauer Sandstein	Graudorfer Sandstein	Odersand
Hafer	0,0032	0,0020	0,0099	0,0001	0,0036
Erbsen	— 0,0119	— 0,0159	— 0,0091	— 0,0171	— 0,0042

Nach diesen Zahlen haben die Erbsen keine Phosphorsäure aus den Gesteinen frei gemacht, was schon von Haselhoff[3] nicht nur an Erbsen, sondern auch an Gramineen beobachtet worden ist. Nach der obenstehenden Phosphorsäurebilanz zu urteilen, scheint sich auch dieses merkwürdige Verhalten der Erbsen darauf zurückzuführen, daß ein großer Teil der Phosphorsäure wiederum mit den Wurzeln im Boden verblieben ist. Die Phosphorsäure im Odersand und Warthauer Sandstein ist in diesem Falle am besten ausgenutzt worden.

Den Rohphosphaten gegenüber verhalten sich Hafer und Erbse jedoch anders. Nach den Versuchen von P. Kossowitsch[4] in Sandkulturen entwickelten sich die Erbsen auf Phosphorit bedeutend besser als der Hafer:

	Gedüngt mit lösl. P_2O_5	Gedüngt mit Phosphorit	Ernte mit Phosphorit in Prozent derjenigen mit lösl. P_2O_5
Haferernte . .	42,0 g	4,0—10,1 g	9,5—24,0%
Erbsenernte .	57,0 g	29,7—30,0 g	52,1—52,0%

[1] E. Blanck: a. a. O. S. 195.

[2] E. Blanck: Landw. Vers.-Stat. 77 (1912), 196.

[3] E. Haselhoff: Landw. Vers.-Stat. 70 (1909), 88; vgl. Die Phosphorsäurefrage, Leipzig 1923, S. 41.

[4] P. Kossowitsch: Journal für exper. Landw. 1900, 1901, 1902; vgl. D. Prjanischnikow: Die Düngelehre, Berlin 1923, S. 275 und 277.

Auch die aufgenommenen Phosphorsäuremengen waren dementsprechend:

	Ernte pro Gefäß	P_2O_5-Gehalt der Ernte pro Gefäß
Hafer, gedüngt mit Phosphorit	10,1 g	0,014 g
„ „ lösl. P_2O_5	42,0 g	0,136 g
Erbse, „ „ Phosphorit	30,0 g	0,047 g
„ „ lösl. P_2O_5	57,0 g	0,147 g

Die Ueberlegenheit der Leguminose ist ohne weiteres ersichtlich, wenn als Phosphorsäurequelle Phosphorit verwendet wird.

4. Gerste — Erbsen. Bei der Ausnutzung der Bodenphosphorsäure zeigten sowohl Erbse wie auch Gerste Phosphorsäuremangel[1]. Es wurden folgende Erträge festgestellt (ungedüngt = 100):

	Erbsen	Gerste
Volldüngung (N P K)	151	181
Volldüngung ohne Phosphorsäure (N K)	102	121

Aber auch hier gab die Gerste bei ungedüngtem Boden allein eine etwas höhere Ernte als die Erbse.

5. Erbsen — Hafer — Gerste. Ein weiterer Versuch[2] mit Erbsen, Hafer, Gerste ergab folgende Zahlen für die Phosphorsäureaufnahme der Pflanzen:

	Erbsen g	Hafer g	Gerste g
Aus der Bodenphosphorsäure	0,27	0,35	0,32
Aus der Thomasphosphorsäure	1,09	1,84	1,18
	1,36	2,19	1,50

Die Reihenfolge der Ausnutzung von Boden- sowie Thomasphosphatdüngung ist demnach Hafer — Gerste — Erbse.

6. Gerste — Hafer — Erbsen — Lupine. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch Th. Remy[3]. Er untersuchte die artliche Verschiedenheit der Pflanzen im Ausnutzungsvermögen für schwer lösliche Phosphate. Nach seinen Feststellungen nimmt das Ausnutzungsvermögen für Bodenphosphorsäure in der Reihenfolge Gerste — Erbse — Lupine — Hafer zu (in der Gefäßernte Phosphorsäure, Gerste: 0,353 g; Erbse: 0.373 g; Lupine: 0,418 g; Hafer: 0,425 g). Die schwer lösliche Algierphosphatphosphorsäure wirkte nur bei der Lupine erheblich, viel schwächer beim Hafer, noch unbefriedigender bei der Erbse und ganz verschwindend bei der Sommergerste. (Phosphorsäureausnutzung pro Gefäß mg: Lupine 147, Hafer 89, Erbse 46, Gerste 24.)

---

[1] P. Wagner: Einige praktische wichtige Düngungsfragen 1886, S. 98.

[2] P. Wagner: Deutsche Landw. Presse 50 (1923), 67 und 79.

[3] Th. Remy: Landw. Jahrb. 40 (1911), 587.

d) Polygonaceen.

1. Buchweizen. Von den Polygonaceen beansprucht vor allem der Buchweizen in der Frage der Phosphorsäureausnutzung Beachtung.

Nach D. Prjanischnikow[1] ist diese Pflanze mit einem ganz ausgezeichneten Aufschließungsvermögen für schwer lösliche Phosphate versehen:

	Lösl. Phosphors. g	Knochenmehl g	Phosphorit g	Ohne Phosphors. g
Einfache Menge P_2O_5	20,0	15,8	9,0	1,4
Doppelte Menge P_2O_5	49,9	46,2	31,0	3,6

Bei Versuchen mit verschiedenen Phosphaten[2] fanden sich folgende Zahlen für die relative Erntehöhe:

Lösl. Phosphorsäure	Rjäsan	Smolensk	Podolsk
100	45,0	62,0	29,3

Auch auf dem am wenigsten löslichen Phosphorit aus Podolien ergab der Buchweizen nachfolgendes Resultat[3]:

Normalkultur	Phosphorit
15,83 g	12,61 g

Die Buchweizenernte auf Phosphorit erreichte also 80% der Ernte von löslicher Phosphorsäure. Die Phosphorsäure war je Gefäß in gleichen Mengen gegeben worden. Die Analyse erbrachte für den auf Phosphorit kultivierten Buchweizen 58 mg Phosphorsäure in der Ernte, während ähnliche Analysen mit Gramineen 3 mg (nur in einem Falle bis 12 mg) auf das Gefäß ergaben.

Auch die Phosphorsäure des Obolensandsteins hat der Buchweizen nach den Angaben von M. von Wrangell[4] sehr gut ausgenutzt, und zwar lieferte der Obolensandstein fast ebenso hohe Erträge wie das Thomasmehl.

G. Lechartier[5] hat Versuche über die Assimilierbarkeit der in den Gesteinen enthaltenen Phosphorsäure durch Buchweizen angestellt. Die Versuchsböden wurden teils aus Schiefer, teils aus Granit hergestellt und in Töpfen mit einem Mineraldünger gedüngt, der aus Ammoniumnitrat, Kalziumsulfat und einem Kalisalz bestand. Ferner erhielt die eine Hälfte der Töpfe Phosphate, die andere nicht. In jeden Topf wurden fünf Körner gesät, welche zusammen 0,12 bis 0,13 g wogen und 0,0012 g Phosphorsäure enthielten. Das Ernteresultat ist folgendes:

Angewandt:		Geerntete Trockensubst.	Geerntete Phosphorsäure
1. Graubläulicher Schiefer mit 0,207% P_2O_5	Dünger ohne P_2O_5	5,73 g	0,048 g
	„ mit „	21,85 g	0,257 g
2. Roter Schiefer mit 0,108% P_2O_5	„ ohne „	9,41 g	0,054 g
	„ mit „	12,36 g	0,513 g
3. Granit mit 0,102% P_2O_5	„ ohne „	9,74 g	0,076 g
	„ mit „	31,20 g	0,206 g

[1] D. Prjanischnikow: Die Düngelehre. Berlin 1923. S. 256.
[2] D. Prjanischnikow: a. a. O. S. 278.
[3] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 120.
[4] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 22.
[5] G. Lechartier: Compt. rend. 98 (1884), 1058.

Die Phosphorsäuredüngungen haben somit sehr beträchtliche Mehrerträge gebracht, doch haben die Pflanzen auch dem rein mineralischen Boden erhebliche Mengen Phosphorsäure zu entnehmen vermocht.

e) Polygonaceen — Gramineen.

1. Buchweizen — Weizen. Auch die Bodenphosphorsäure kann von dem Buchweizen sehr gut ausgenutzt werden. So berichtet D. Prjanischnikow[1] von einem schwarzerdeähnlichen Boden aus dem Gouvernement Poltawa, welcher auf folgende Weise auf Phosphorit reagierte (im Beisein von KNO_3):

	ohne Phosphorsäure	Phosphorit	NaH_2PO_4
Weizen	4,75 g	10,73 g	28,06 g
Buchweizen	15,40 g	18,00 g	17,65 g

„Hier gab Buchweizen ohne Dünger eine höhere Ernte als der Weizen und reagierte nur wenig auf Phosphorsäure; ich vermute, daß sich diese Erscheinung gerade durch die bessere Ausnutzung der wenig löslichen Verbindungen von seiten des Buchweizens erklären läßt, da die andere mögliche Erklärung (ein geringeres Bedürfnis nach Phosphorsäure) keine Bestätigung in den existierenden Aschenanalysen des Buchweizens findet. Nur im Falle, wenn der Boden nicht nur arm an lösbarer Phosphorsäure, sondern überhaupt arm an diesem Stoffe ist, können wir einem wohltätigen Einfluß des Phosphorits auf die Ernte des Buchweizens und der Lupine auf Normalboden erwarten."

f) Polygonaceen — Leguminosen.

1. Buchweizen — Lupine. Aus diesem Grunde liefern die Sandkulturen zweifellos die klarsten Ergebnisse. Z. B.[2]:

Buchweizen g	Lupinen g	
0,51	2,25	ohne Phosphorsäure,
10,8	17,8	Phosphorit aus Podolien,
14,2	16,5	„ „ Kostroma,
13,7	17,4	„ „ Rjasan,
9,9	16,6	„ „ Rjasan,
12,8	20,2	„ „ Smolensk,
14,3	16,0	Normalkultur.

Die Lupine scheint aber den Buchweizen in der Ausnutzung der Phosphorite zu übertreffen.

Der hohe Grad der Ausnutzung des Phosphorits durch Buchweizen läßt sich nach D. Prjanischnikow[3] nicht einfach durch die starke Entwicklung des Wurzelsystems erklären, da gerade der Buchweizen sich durch einen sehr geringen Prozentsatz der Wurzelmasse zu den Luftteilen von den Zerealien unterscheidet. Th. Pfeiffer und

[1] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1901), 130.
[2] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 65 (1907), 32.
[3] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 120.

Mitarbeiter[1] erklären diese Ueberlegenheit durch den Gehalt des Wurzelsaftes der Buchweizenpflanzen an organischen Säuren.

Th. W. Tschirikow[2] fand bei seinen Versuchen, daß der Buchweizen im Gegensatz zur Gerste sowohl in Anwesenheit von Kalziumnitrat (in Mengen, die der Nährlösung Hellriegels entsprechen), als auch in dessen Abwesenheit die Phosphorsäure des Phosphorits in gleicher Weise aufnahm. Während die Gerste der Nährlösung die Phosphorsäure energischer entnahm als Kalk, wird beim Buchweizen, durch dessen energischere Aufnahme von Kalk aus der Nährlösung der Uebergang von Phosphorsäure in die Lösung sehr erleichtert.

g) Cruciferen.

1. Senf. Ein ausgezeichnetes Aufschließungsvermögen für Rohphosphate besitzt auch der Senf.

Nach Angaben von D. Prjanischnikow[3] zeigte diese Pflanze beinahe bis zum Ende der Vegetationsperiode keinen Unterschied in der Ausnutzung schwer- und leichtlöslicher Phosphorsäure. Die Ernte war folgende:

NaH_2PO_4	Phosphorit
6,67 g	6,20 g
verhältnismäßig 100%	93,9%

M. von Wrangell[4] fand bei ihren Versuchen, daß der Senf den Obolensandstein praktisch beinahe ebenso gut verwertete wie das Thomasmehl und bestätigt damit die von Prjanischnikow festgestellte Eigenschaft. „Diesem hervorragenden Aufschließungsvermögen für Obolensandstein verdankt der Ackersenf in Esthland aller Wahrscheinlichkeit nach seine Ueppigkeit und große Verbreitung als Unkraut. Er hat in dieser Beziehung eine große Priorität vor den Gramineen, welche die vorhandene Bodenphosphorsäure nur in geringem Grade auszunutzen vermögen."

Dieser Befund stellt meines Erachtens insofern eine Ausnahme dar, als nach M. von Wrangells[5] eigenen Angaben der Boden Esthlands zu einem großen Teil direkt das Verwitterungsprodukt des Obolensandsteins ist, so daß sich in diesem Falle das zu den Versuchen benutzte Rohphosphat mit dem in Esthland allem Anschein nach vorherrschenden Bodenphosphat identifiziert. Die Phosphorsäure anderer Böden kann aber ganz unterschiedliche Ergebnisse liefern.

h) Cruciferen — Gramineen.

1. Hafer — Senf. K. K. Gedroiz[6] z. B. verwendete zu seinen Versuchen möglichst verschiedenartige Böden:

---

[1] Th. Pfeiffer, W. Simmermacher und W. Rathmann: Landw. Vers.-Stat. 87 (1915), 191.

[2] Th. W. Tschirikow: Journal für exper. Landw. 1 (1914), 64; Ref. Biedermanns Centralbl. 44 (1915), 67.

[3] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 113.

[4] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 16.

[5] M. von Wrangell: a. a. O. S. 2—3.

[6] K. K. Gedroiz: Journal frü exper. Landw. 2 (1901), 745; vgl. Journal für exper. Landw. 4 (1903), 432; Ref. Biedermanns Centralbl. 33 (1904), 145.

Nr. 1, 5, 12, 13, 15, 16 Schwarzerdeböden,
2 Sandboden,
3 Karbonatboden,
4 Sandiger Lehmboden (Podsol),
6, 8, 14, 17, 18 Sandiger Lehmboden,
7 Grauer Waldlehmboden,
9 Dunkler Waldlehmboden,
10 Schwarzerdeboden (Tschernozem),
19 Sandiger Schwarzerdeboden.

Die Fähigkeit des Hafers und Senfs die Bodenphosphorsäure auszunutzen, geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Boden Nr.	Gehalt der Ernten an Phosphorsäure		Gehalt des Hafers an Phosphorsäure gleich 100 gesetzt	
	Hafer g	Senf g	Hafer g	Senf g
1	0,661	0,581	100	88
4	0,187	0,296	100	158
5	0,239	0,203	100	85
8	0,173	0,155	100	90
9	0,152	0,208	100	137
10	0,194	0,170	100	88
12	0,126	0,286	100	70
14	0,080	0,046	100	58
19	0,061	0,011	100	18

Nur in zwei Fällen (Boden 4 und 9) zeigte der Senf die auf Phosphorit nachgewiesene Ueberlegenheit in der Aufnahme schwer löslicher Rohphosphate gegenüber dem Hafer auch bei der Bodenphosphorsäure. Im Boden 19 dagegen war die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch Senf ganz minimal.

K. K. Gedroiz[1] untersuchte ferner die Phosphorsäureaufnahme durch Hafer und Senf auf diesen verschiedenen Böden und setzte dazu in Vergleich die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in Zitronen- und Essigsäure. Die Böden sind in der Reihenfolge angegeben, wie sie den Hafer mit Phosphorsäure versorgen. Dadurch wird der Grad, in dem der Senf mit Phosphorsäure versorgt ist, mit dem prozentualen Gehalt der Böden an in Zitronen- und Essigsäure löslicher Phosphorsäure verglichen.

Boden Nr.	Grad der Versorgung in Bezug auf Phosphorsäure von		Gehalt des Bodens an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Proz. des trockenen Bodens	Gehalt des Bodens an essigsäurelöslicher Phosphorsäure in Proz. des trockenen Bodens
	Hafer in Proz.	Senf in Proz.		
1	100	89	0,0483	0,0186
2	100	96	0,0262	0,0034
3	90	95	0,0486	0,0039
4	87	97	0,0316	0,0014
5	78	77	0,0152	0,0022
6	74	68	0,0265	0,0016
7	71	80	0,0203	0,0014
8	70	68	0,0145	0,0006
9	63	80	0,0146	0,0011
10	60	70	0,0134	0,0010
11	58	—	0,0551	0,0013
12	55	53	0,0111	0,0016
13	44	—	0,0171	0,0013
14	42	24	0,0100	0,0005
15	40	—	0,0190	0,0013
16	40	—	0,0193	0,0012
17	39	14	0,0121	0,0003
18	33	5	0,0245	0,0009
19	32	8	0,0073	0,0006

[1] K. K. Gedroiz: Journal für exper. Landw. 4 (1903), 432; Ref. Biedermanns Centralbl. 33 (1904), 147.

Die Zahlen in den Spalten der Zitronen- und Essigsäure löslichen Phosphorsäure nehmen nicht regelmäßig ab. Besonders starke Abweichungen zeigen die Zahlen für in Essigsäure lösliche Phosphorsäure der Böden 4 und 8, die eine geringe Löslichkeit der Phosphorsäure bei einem relativ hohen Grade der Phosphorsäureversorgung anzeigen. Bei den Zahlen für die Böden 12, 15 und 16 ist das Umgekehrte der Fall. Die Böden 11 und 18 haben trotz ihres hohen Gehaltes an in Zitronensäure löslicher Phosphorsäure starke Phosphorsäurereaktionen bei der Düngung gezeigt. Diese beiden Böden hatten eine sehr hohe Azidität. Wie sich für Boden 11 ergab, konnten durch starke Kalkdüngung normale Verhältnisse geschaffen werden.

Ein weiterer Beitrag zur Assimilierbarkeit der Bodenphosphorsäure durch Hafer und Senf wird von D. Prjanischnikow[1] mitgeteilt. Die Versuche sind von Dojarenko ausgeführt worden. Er gab zu reinem Sande soviel Boden (Schwarzerde), daß die Bodenphosphorsäure in gleicher Menge vorhanden war wie die lösliche Phosphorsäure in den Normalkulturen mit KH_2PO_4. Zum Vergleich wurden Gefässe mit der doppelten, bzw. halben Bodenmenge angesetzt. Die Ernte ergab folgende mittlere Zahlen:

	ohne Phosphorsäure g	Bodenphosphorsäure			KH_2PO_4 g
		halbe g	normale g	doppelte Menge g	
Senf . . .	0,25	0,66	1,32	2,22	9,05
Hafer . .	1,23	1,46	2,36	4,34	12,08

Der größte Teil der Bodenphosphorsäure ist demnach in diesem Falle weder für Hafer noch für Senf direkt assimilierbar. Nach Abzug der Ernte „ohne Phosphorsäure" ergab sich folgendes Bild[2]:

	ohne Phosphorsäure g	Bodenphosphorsäure			KH_2PO_4 g
		halbe g	normale g	doppelte Menge g	
Senf . . .	—	0,41	1,07	1,97	8,80
Hafer . .	—	0,23	1,13	3,11	10,85

Setzt man die Ernte mit wasserlöslicher Phosphorsäure = 100, so ergeben sich folgende Zahlen[3]:

Senf . . .	—	4,7	12,2	22,4	100
Hafer . .	—	2,1	10,4	29,6[4]	100

Die beiden Pflanzen zeigen in diesem Versuch keinen nennenswerten Unterschied in ihrem Vermögen schwerlösliche Bodenphosphorsäure auszunutzen.

[1] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 65 (1907), 34.
[2] Vgl. P. Ehrenberg: Deutsche Landw. Presse 50 (1923), 239.
[3] Vgl. P. Ehrenberg: a. a. O.
[4] Im Original steht 20,6, was offenbar ein Druckfehler ist.

i) Cruciferen — Gramineen — Leguminosen — Linaceen.

1. Senf — Hafer — Rotklee — Lein. Ein anderes Beispiel von sehr schlechter Ausnutzung der Bodenphosphorsäure durch Senf gibt P. Kossowitsch[1] in einer seiner Arbeiten an. Von den zur Untersuchung herangezogenen Pflanzen Hafer, Lein, Rotklee und Senf zeigte der letztere die geringste Fähigkeit, die Bodenphosphorsäure auszunutzen, wenn der Boden arm an Phosphorsäure war. Die Phosphorsäureaufnahme betrug je Gefäß (5 kg Boden) nur 0,007 bis 0,055 g. Auch der Rotklee vermochte dem Boden nur wenig Phosphorsäure zu entziehen (0,026 bis 0,084). Ganz anders verhielten sich jedoch in diesem Falle Hafer und Lein, von denen der erstere 0,065 bis 0,104 g und der letztere 0,052 bis 0,131 g Phosphorsäure dem Boden entnahmen.

Die Reihenfolge der Pflanzen in bezug auf ihre Fähigkeit, die Bodenphosphorsäure aufzunehmen, ist durchaus nicht konstant. Schon in der gleichen Versuchsfolge fand P. Kossowitsch für die günstigsten Fälle folgende Reihenfolge in den Zahlen für die aufgenommene Gesamtmenge an Phosphorsäure je Gefäß:

Klee	0,456 g
Senf	0,448 g
Hafer	0,421 g
Lein	0,365 g

Die Reihenfolge ist also beinahe umgekehrt.

„Bezüglich der Ausnutzung der Phosphorsäure des Phosphorits verhielten sich die Pflanzen völlig anders[2], als hinsichtlich der Aufnahme der Bodenphosphorsäure. In dieser Beziehung nahm der Senf die erste Stellung ein und hob sich von den anderen Pflanzen unzweifelhaft ab; er offenbarte ein deutliches Vermögen, den Phosphorit auszunutzen. Auf allen Böden, auf denen Senf der Phosphorsäurezufuhr bedurfte, war er imstande, merkliche Mengen dieses Nährstoffes dem Phosphorit zu entnehmen und so den Ertrag zu steigern; dabei äußerten die Eigenschaften des Bodenmediums auf die Ausnutzung der Phosphorsäure des Phosphorits durch den Senf keinen entschiedenen Einfluß; eine Zugabe von kohlensaurem Kalk zu den Böden und die Abwesenheit von Azidität im Boden schwächten seine diesbezügliche Fähigkeit nur in geringem Maße. Die größte Phosphorsäuremenge ist durch den Senf dem Phosphorit auf einem sandigen, schwach saurem Schwarzerdeboden entzogen worden, und zwar 0,170 g aus dem im Phosphorit gegebenen 0,3 g. Die drei übrigen Pflanzen, Rotklee, Hafer und Lein, nutzten den Phosphorit bedeutend schwächer aus und ließen untereinander keinen besonderen deutlichen Unterschied erkennen; nur schien der Klee in dieser Beziehung etwas besser gestellt zu sein und der Lein die

[1] P. Kossowitsch: Journal für exper. Landw. 10 (1909), 839; Ref. Biedermanns Centralbl. 39 (1910), 584.

[2] P. Kossowitsch: a. a. O.

letzte Stelle einzunehmen. Diese Pflanzen haben aus dem Phosphorit nur auf deutlich sauren Böden Nutzen gezogen; wenn hingegen den Böden selbst keine ausgesprochene Azidität eigen oder diese letztere durch Kalkzufuhr unterdrückt war, so wurde Phosphoritphosphorsäure kaum aufgenommen."

k) Verschiedene Pflanzen.

Auch C. Schreiber[1] hat das Lösungsvermögen einer ganzen Reihe von Pflanzen in bezug auf Mineralphosphate untersucht. Der Versuchsboden war ein an Phosphorsäure und organischen Substanzen armer Kleiboden, dessen Lösungsvermögen für Mineralphosphate für eine erste und selbst für eine zweite Kultur gleich Null war, während geringe Mengen von Superphosphat oder Thomasschlacke die Ernte verdreifachten. Die Ausnutzung des Phosphorits konnte also lediglich durch die Eigenschaften der Pflanzen verursacht werden. Die Vegetationsgefäße mit einem Inhalt von 5 kg Erde erhielten folgende Düngung:

Chilesalpeter	5 g
Carnallit	4 g
Schwefelsaures Kali	2 g
Gips	2 g

Nur bei Leguminosen wurde die Chilesalpetergabe auf 1 g vermindert[2]. Mineralphosphat (Lüttich) wurde je Topf in einer Menge von 0,25 g Phosphorsäure gegeben. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Trockensubstanz und auf den Mehrertrag, den ¼ g Phosphorsäure in Form von Mineralphosphat ergeben:

Weizen	—	Mohar-Hirse	2,85 g
Dinkel	—	Weißer Klee	3,50 g
Roggen	—	Roter Klee	4,25 g
Gerste	—	Luzerne	5,40 g
Hafer	—	Zuckerrübe	5,50 g
Wiesenhafer	—	Buchweizen	6,95 g
Timothygras	—	Kartoffel	7,70 g
Raygras	0,45 g	Mais	9,00 g
Tabak	0,45 g	Frühjahrswicke	9,50 g
Lein	0,55 g	Kohl	10,00 g
Serradella	1,45 g	Erbse	15,70 g
Inkarnatklee	1,70 g	Steckrübe	16,50 g
Wollgras	1,90 g	Senf	21,05 g
Mohrrübe	2,15 g	Hanf	21,85 g
Spörgel	2,80 g		

[1] Pouvoir dissolvant des diverses plantes pour le phosphat minéral par Constant Schreiber, Louvain 1897; Ref. Biedermanns Centralbl. 26 (1897), 804.

[2] Dieser Umstand kann durch die Verringerung der alkalischen Reaktion des verbleibenden Natronkarbonats die Phosphorsäureausnutzung durch die Leguminosen gegenüber den anderen Pflanzen etwas gesteigert haben.

An anderer Stelle rät C. Schreiber[1], die Zerealien, die eigentlichen Gramineen, die Kartoffel, den Tabak, den Wein, die Mohrrübe, die Zuckerrübe, die Mohar-Hirse und den Mais nicht, dagegen den Hanf, die Cruciferen, die Erbse, die Wicke und den Buchweizen sehr wohl mit Mineralphosphaten zu düngen. Seradella, Inkarnatklee, roter und weißer Klee nehmen eine Mittelstellung ein.

D. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung.

Zusammenfassend läßt sich über die Aufnahme der Phosphorsäure durch die einzelnen Pflanzen folgendes ausführen:

Der Hafer ist in gewissem Grade befähigt, die schwerlösliche Knochenmehlphosphorsäure auszunutzen. Unter normalen Verhältnissen vermag er jedoch nicht die schwerlöslichen Mineralphosphate aufzuschließen. In Uebereinstimmung hiermit wurde gefunden, daß der Hafer das Trikalziumphosphat nur in ganz untergeordnetem Grade ausnutzt. Bezüglich der Aufnahme der Bodenphosphorsäure geht aus den Versuchen hervor, daß diese vom Hafer sehr gut verwertet werden kann. Im allgemeinen scheint der Hafer infolge seines ausgedehnten Wurzelsystems befähigt zu sein, einem relativ größeren Bodenraum die Phosphorsäure zu entziehen und dadurch seinen Phosphorsäurebedarf leichter zu decken. Man könnte vielleicht annehmen, daß außer dieser Ueberlegenheit des Wurzelsystems beim Hafer auch noch eine solche physiologischer Art besteht, wie sie für Bodenkali nachgewiesen ist: „Wir haben im Hafer nämlich die Pflanze vor uns, welche bekanntlich von unseren Getreidekulturpflanzen wohl bei stärkster Fähigkeit, sich das Bodenkali dienstbar zu machen, einen nicht besonders großen Bedarf an diesem wichtigen Pflanzennährstoff besitzt[2]." Hierdurch ließe sich der Unterschied des Hafers gegenüber den anderen Gramineen in der Aufnahme der Phosphorsäure im allgemeinen und insbesondere auch der Bodenphosphorsäure erklären. Die übrigen Zerealien sind auf eine Zufuhr von Phosphorsäure in leichtlöslicher Form viel mehr angewiesen als der Hafer, wobei der Roggen diesem am nächsten steht, dann folgen Weizen und Gerste. Durch Zufuhr von schwerlöslichen Phosphaten ist bei diesen Pflanzen unter normalen Verhältnissen eine Ernteteigerung nicht möglich. In einem guten Boden, in dem die schwerlösliche Phosphorsäure zugunsten der leichtlöslichen in

[1] C. Schreiber: Nouvelle contribution à l'étude des phosphates par C. Schreiber, Agronome de l'Etat à Hasselt. (Extrait de la Revue général agronomique.) Ref. Biedermanns Centralbl. 29 (1900), 162.

[2] P. Ehrenberg: Das Kalk-Kali-Gesetz, Berlin 1919, S. 36, weitere Literatur daselbst; vgl. auch D. Prjanischnikow: Die Düngelehre, Berlin 1923, S. 316.

langer Kultur zurückgedrängt worden ist[1], kommen die Zerealien gut fort. Sie können sich also die Bodenphosphorsäure in diesem Falle sehr gut zunutze machen.

Die Leguminosen verhalten sich wesentlich anders als die Gramineen. Aus den vorliegenden Ergebnissen der Versuche läßt sich zusammenfassend der Schluß ziehen, daß sich die Lupine der Bodenphosphorsäure gegenüber ähnlich verhält wie der Hafer. Sie vermag also in gewissem Grade dem Boden die Phosphorsäure zu entziehen. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß die Lupine die Phosphorsäure der schwerlöslichen Rohphosphate sehr gut ausnutzt und Ergebnisse liefert, die nur wenig hinter den mit leichtlöslicher Phosphorsäure gewonnenen zurückbleiben. Der Klee zeigt zwar das gleiche charakteristische Verhalten gegenüber den Phosphaten wie die Lupine, jedoch sind diese spezifischen Fähigkeiten nur schwach ausgeprägt. Die Erbse läßt ebenfalls das allgemeine Verhalten der Leguminosen deutlich erkennen. In der Ausnutzung der Rohphosphate steht sie der Lupine nach, in der Aneignung der Bodenphosphorsäure erreicht sie nicht ganz Lupine und Hafer. Die Wicke zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Erbse.

Aus den über den Buchweizen vorliegenden Versuchen läßt sich folgendes entnehmen: Der Buchweizen kann seinen Phosphorsäurebedarf sehr gut aus den Rohphosphaten decken. Auch die Bodenphosphorsäure vermag er gut auszunutzen.

Der Senf besitzt ein sehr gutes Aufschließungsvermögen für Rohphosphate. Auch die Bodenphosphorsäure wird von ihm noch leidlich verwertet, jedoch nicht in dem Grade wie von Hafer.

Betrachtet man die Versuche von der Seite der Phosphorsäure aus, so läßt sich feststellen, daß bezüglich der Ergebnisse mit Rohphosphaten gute Uebereinstimmung herrscht. Es ist mit aller Klarheit zu ersehen, daß die Gramineen nicht imstande sind, die Rohphosphate aufzuschließen. Was die Bodenphosphorsäure anlangt, so gehen hier die Ergebnisse ziemlich weit auseinander. Sie stimmen jedoch darin überein, daß die Bodenphosphorsäure von Gramineen und Nicht-Gramineen ausgenutzt werden kann.

D. Prjanischnikow[2] hat eine Tabelle aufgestellt, in der er die Ausnutzungsfähigkeit der Pflanzen für verschieden lösliche Phosphate, bezogen auf wasserlösliche Phosphorsäure, zusammenfaßt:

	Wasserlösl. Phosphorsäure	Thomasmehl	Knochenmehl	Phosphorit	Bodenphosphorsäure
Ausnutzungskoeffizient durch:	I	II	III	IV	V
1. Ceralien	100%	60—70%	40%	0—10%	— 100%
2. Lupinen, Erbsen, Buchweizen	100%	100%	90%	60%	— 100%

[1] Vgl. O. Lemmermann: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 17.
[2] D. Prjanischnikow: Landw. Vers.-Stat. 56 (1902), 126; vgl. Die Düngelehre, Berlin 1923, S. 283.

Diese Tabelle könnte nach den vorliegenden Versuchen um die Spalte V erweitert werden, welche die Ausnutzungsmöglichkeit der Bodenphosphorsäure angibt. Es bestehen zwischen Gramineen und Nicht-Gramineen bezüglich der Bodenphosphorsäure keine grundsätzlichen Unterschiede, wie bei den Rohphosphaten, sondern nur graduelle, allerdings von zahlreichen Faktoren abhängige Verschiedenheiten.

Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich nur auf die unter normalen Kulturverhältnissen gewonnenen Ergebnisse. Unter anderen Bedingungen können sich dieselben jeweilig ganz wesentlich verschieben, wie ja auch aus den erwähnten Versuchen deutlich hervorgeht. Man kann deshalb nicht umhin, den Ausführungen von P. Kossowitsch[1] beizupflichten, wenn er schreibt: „Die Betrachtung der Gesamtheit der Ergebnisse, die in ein und derselben Frage unter großer Verschiedenheit der Böden gewonnen worden sind, veranlaßt den Verfasser, die ungemeine Kompliziertheit der Faktoren, mit denen wir es bei den Fragen der Bodenfruchtbarkeit zu tun haben, zu betonen und insbesondere darauf hinzuweisen, daß jedwede Versuche, die Frage als einfach aufzufassen und zu ihrer Lösung einen einzigen einfachen Weg aufzufinden, schließlich notwendigerweise mißlingen müssen. Beim Studium solcher Fragen müssen wir im Gegenteil alle unsere Bestrebungen auf die Aufklärungen der einzelnen Faktoren richten, aus denen sich die Produktionsfähigkeit des Bodens zusammensetzt und deren Rolle nicht nur in der Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen besteht, sondern eine ganze Reihe anderer, auf die Entwicklung der Pflanzen einwirkender Bodenagentien einschließt."

Dieser Ansicht hat sich auch P. Ehrenberg[2] angeschlossen.

Weiterhin hat noch E. Haselhoff[3] auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die bei der Lösung dieser Frage zu berücksichtigen sind. Er schreibt: „Die Menge der im Boden für die Pflanzenernährung verfügbaren Phosphorsäuremengen hängt auch von der Menge der übrigen aufnehmbaren Nährstoffe, insbesondere auch von der Einwirkung der sonst verwendeten Düngemittel, weiter von Witterungseinflüssen und anderen Wachstumsfaktoren ab, so daß es erklärlich ist, wenn die Erfahrungen und Ergebnisse der Versuche über die Notwendigkeit der Phosphorsäuredüngung ganz verschieden lauten und deshalb die Ansichten über das Phosphorsäurebedürfnis unserer Böden so sehr voneinander abweichen. Man muß sich deshalb auch um so mehr hüten, hier zu verallgemeinern und Einzelergebnisse als allgemein gültige Feststellungen anzusprechen." Und weiter[4]: „Diese Versuchsergebnisse auf Böden verschiedenen Ursprungs lassen deutlich die Regellosigkeit in dem Phosphorsäurebedürfnis unserer Böden

[1] P. Kossowitsch: Journal für exper. Landw. (1909), 839; Ref. Biedermanns Centralbl. 39 (1910), 584.
[2] P. Ehrenberg: Deutsche Landw. Presse 50 (1923), 239 und 247.
[3] E. Haselhoff: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 34.
[4] E. Haselhoff: a. a. O. S. 44.

erkennen. Sie zeigen, wie sehr die Notwendigkeit der Phosphorsäurezufuhr von früheren Düngungen, Bodenbearbeitung, Fruchtfolge abhängig ist, daß der Phosphorsäuregehalt der Böden keinen Anhalt gewährt und nur der Versuch einen sicheren Aufschluß geben kann."

Es ist wichtig, sich den Einfluß dieser einzelnen Faktoren, die auf die Phosphorsäure einwirken, vor Augen zu führen.

Die Bodenart und deren Zusammensetzung über auf die Ausnutzung der Phosphorsäure einen bedeutenden Einfluß aus, wie wir aus den vorhergehenden Betrachtungen über Festlegung und Löslichkeit ersehen konnten. Die Phosphorsäure kann in mannigfachen Formen vorliegen und an die verschiedenen Basen in wechselnden Verhältnissen gebunden sein. Die Verschiedenartigkeit der anorganischen Verbindungen wird noch durch die Kompliziertheit der organischen Bindungen erhöht. Außerdem befindet sich die Bodenphosphorsäure zum großen Teil in dauerndem Fluß und ist darum einer ständigen Umwandlung unterworfen.

In den bisher vorliegenden Versuchen ist dieser überaus wichtige Faktor nicht immer gebührend beachtet worden, was für die Beurteilung der Ergebnisse ganz gewiß ein großer Nachteil ist.

Die großen Unterschiede in der Ausnutzung der Phosphorsäure der mannigfachen Böden durch eine bestimmte Pflanze lassen sich durch das Vorhandensein ganz verschiedener Phosphorsäurebindungen im Boden erklären. Liegt die Phosphorsäure in leichtlöslicher Form vor, so sind alle Pflanzen imstande, sich diese gut anzueignen. Eine Düngung bleibt in diesem Falle oft ohne größere Wirkung. Ist die Bodenphosphorsäure weniger leicht zugänglich, so vermögen gewisse Nicht-Gramineen auch diese Form noch gut auszunutzen, während die Gramineen und einige andere Kulturpflanzen in solchem Falle schon deutlich Phosphorsäuremangel zeigen.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß die Nicht-Gramineen unter normalen Verhältnissen befähigt sind, die Rohphosphatphosphorsäure in gewissem Umfange auszunutzen. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß der Boden einen Mangel an Phosphorsäure aufweist. Die Bodenreaktion übt jedoch auch hier einen maßgebenden Einfluß aus. So wird die ertragssteigernde Wirkung der Rohphosphate erhöht, wenn der Boden das Vermögen zum Aufschließen derselben besitzt. Durch die Bodensäure wird die schwerlösliche Phosphorsäure in leichter aufnehmbare Formen umgewandelt und auf diese Weise den Pflanzen zugänglich gemacht. Unter diesen Verhältnissen werden nicht nur die Pflanzen, die unter normalen Verhältnissen die Rohphosphate verwerten, solche aufnehmen, sondern es werden auch die Gramineen in den Stand gesetzt, sich die Phosphorsäure anzueignen[1].

Man hat versucht, diese Reaktion künstlich hervorzurufen, und zwar durch Anwendung geeigneter Nebendüngung. Auch auf diese Weise kann man durch sogenannte physiologisch saure Düngemittel

[1] Oben S. 41.

die Phosphorsäure der Rohphosphate selbst den Gramineen zugänglich machen, doch im Erdboden sehr viel weniger gut als bei Kulturen in geschlossenen Gefässen.

Die Pflanzen verhalten sich den Phosphorsäurequellen gegenüber sehr verschieden.

Bei den Düngungsversuchen mit den einzelnen Pflanzen ist bereits die Nährstoffaufnahme eingehend behandelt worden. Zusammenfassend kann über die Gramineen gesagt werden, daß sie ein hohes Wasserdurchströmungsvermögen besitzen, im allgemeinen als Flachwurzler die Nährstoffe der Ackerkrume entnehmen, und zwar den größten Teil der Nährstoffe bereits in der ersten Wachstumsperiode. Der Hafer besitzt durch seine relativ lange Zeit dauernde Stoffaufnahme und die stärkere Ausdehnung des Wurzelsystems eine Sonderstellung. Er ist im ganzen anspruchsloser als die übrigen Gramineen und kann durch seine Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade jene Fähigkeit von Nicht-Gramineen, die Phosphorsäure schwerlöslicher Bodenphosphate auszunutzen, ausgleichen.

Die Leguminosen nehmen im Gegensatz zu den Gramineen die Phosphorsäure während der ganzen Wachstumsperiode ziemlich gleichmäßig auf. Teilweise verläuft die Nährstoffaufnahme dem Aufbau der Trockensubstanz fast vollkommen parallel. Schon aus dieser Tatsache ist darauf zu schließen, daß sie eine plötzliche Zufuhr von leichtlöslichen Phosphaten nicht in dem Maße auszunutzen vermögen wie die Gramineen. Als Tiefwurzler sind sie außerdem zum großen Teil noch mehr auf die unteren Bodenschichten angewiesen, die in bezug auf leichtlösliche Phosphorsäure der Ackerkrume nachstehen. Das Wasserdurchströmungsvermögen ist geringer als bei den Gramineen. Anderseits sind aber die Wurzelausscheidungen erheblich saurer als bei diesen. Zwar ist die Frage nach Art und Wirkung dieser Wurzelsekrete noch nicht geklärt, doch darf angenommen werden, daß die Fähigkeit der Leguminosen, schwerlösliche Phosphate aufzuschließen, zum Teil auf der hohen Azidität der ausgeschiedenen Wurzelsäure beruht.

Beim Senf liegen die Verhältnisse ähnlich.

Auch bei Buchweizen ist das Verhältnis von Wurzelmasse zu den Luftteilen geringer als bei den Gramineen. Die Ueberlegenheit in der Ausnutzung schwerlöslicher Phosphate läßt sich teilweise ebenfalls durch stärker saure Wurzelausscheidungen erklären, doch gehen gerade über diesen Punkt die Meinungen sehr weit auseinander.

In der Frage nach der Ausnutzung schwerlöslicher Phosphate durch die verschiedenen Pflanzen treten wieder dieselben Meinungsverschiedenheiten zutage wie in der Frage der Wurzelausscheidungen. Tatsächlich wird ja auch die eine Frage durch die andere gelöst. Auf Grund seiner schon oben erwähnten Befunde über die Konstanz der Wirkungsfaktoren[1] verschiedener Düngemittel bei einer ganzen Reihe von Pflanzen bestreitet Mitscherlich, daß die Pflanzen schwer-

[1] E. A. Mitscherlich: Landw. Jahrb. 51 (1917), 39.

lösliche Bodenphosphorsäure aufschließen können, wenn ihnen nicht genügende Mengen leichtlöslicher Phosphorsäure zur Verfügung stehen. Auch für die Fähigkeit der Schmetterlingsblütler, schwerlösliche Phosphorsäure aufzuschließen, fehlt seiner Ansicht nach der wissenschaftliche Beweis[1].

Mitscherlich[2] glaubt vielmehr die Fragen der Phosphorsäureausnutzung durch die Frage nach der Bodenreaktion[3] ersetzen zu müssen. Er geht davon aus, daß auf Grund ihres Anspruchs an die Bodenreaktion kalkliebende und kalkfliehende Pflanzen unterschieden werden. Enthält der Boden Kalk, so vermögen zwar noch die ersteren die Phosphorsäure gut auszunutzen, während die letzteren unter der ihnen nicht zusagenden Reaktion leiden werden und somit auch die Phosphorsäure schlechter verwerten. „Es ist somit keineswegs gesagt, daß die kalkliebenden Pflanzen die Bodenphosphorsäure besser ausnutzen. Das muß nur der Fall sein, wenn sonst eine für die anderen Kulturpflanzen schädliche Reaktion vorliegt[4]." Mischerlich[5] hebt dann folgerichtig die Frage nach der Reaktion hervor: „Mir scheint das wissenschaftliche Problem nicht in der folgenden Weise zu formulieren zu sein: „Nehmen die Leguminosen die in den Rohphosphaten gebotene Phosphorsäure besser auf als die Gramineen?" sondern, „wie muß die Bodenreaktion bei den Leguminosen und wie muß sie bei den Gramineen beschaffen sein, damit beide Kulturpflanzengattungen die Rohphosphate in möglichst weitgehendem Maße verwerten können?"

Ist aber die Frage der Ausnutzung schwerlöslicher Phosphate eine Frage der Bodenreaktion, so heißt das bekanntlich nichts anderes, als daß das Verhältnis von Basen zu Säuren im Boden von ausschlaggebender Bedeutung ist.

In dieser Richtung ist meines Wissens der erste Schritt von O. Loew[6] getan worden. Nach seiner Lehre vom Kalkfaktor ist die gedeihliche Entwicklung der Pflanzen von einem ganz bestimmten Verhältnis vom Kalk zur Magnesia im Boden abhängig. Bei Getreide soll diese optimale Proportion 1 : 1, bei den Leguminosen 3 : 1 betragen. „Leguminosen, Buchweizen und andere blattreiche Gewächse bedürfen relativ mehr Kalk als Getreide und Grasarten. Am günstigsten ist es hier, wenn der Kalkgehalt im Boden das Dreifache des Magnesiagehaltes beträgt[7]."

Der Streit der Meinungen über diese Theorie ist durchaus noch nicht abgeschlossen. D. Meyer[8], Th. Pfeiffer und Mitarbeiter[9], E. A.

---

[1] E. A. Mitscherlich: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 73.
[2] E. A. Mitscherlich: a. a. O. S. 73/74.
[3] Vgl. E. Truog: Science 56 (1922), 291; Ref. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (A) (1922), 116.
[4] E. A. Mitscherlich: a. a. O. S. 74.
[5] E. A. Mitscherlich: a. a. O. S. 87.
[6] O. Loew: Die Lehre vom Kalkfaktor. Berlin 1914.
[7] O. Loew: a. a. O. S. 37.
[8] D. Meyer: Landw. Jahrb. 55 (1920), 49.
[9] Th. Pfeiffer und Mitarbeiter: Journal für Landw. 68 (1920), 1.

Mitscherlich[1], F. A. Wyatt[2] stehen diesem Faktor ziemlich abwartend gegenüber.

O. Fallada und I. K. Greisenegger[3], sowie W. Thoms und W. Freer[4] konnten dagegen die Loewsche Anschauung stützen. O. Lemmermann und A. Einecke[5] nehmen ein solch günstiges Verhältnis nicht nur für Kalzium und Magnesium, sondern auch für andere Nährstoffe an.

P. Ehrenberg[6] kommt dieser letztgenannten Auffassung in seinem Kalk-Kali-Gesetz entgegen. „Wird für eine nur schwächer mit Kali versorgte Pflanze die Kalkzufuhr erheblich gesteigert, so tritt hierdurch eine Zurückdrängung der Kaliaufnahme ein, welche erhebliche Schädigung im Gefolge haben kann; durch einseitige Verstärkung der Kalidüngung kann aber wieder die Pflanze vor Kalküberschwemmung bewahrt und zu günstigerer, gegebenenfalls normaler Entwicklung gebracht werden[7].

Bereits Th. Tschirikow vertrat die Ansicht, daß Pflanzen, welche die Kalziumionen energisch aufnehmen, mehr befähigt sind, wenig-lösliche Kalkphosphate zu verwerten als Pflanzen mit entgegengesetzten Eigenschaften[8]. Nach ihm gab auch M. von Wrangell[9] der Ansicht Ausdruck, daß die von der Pflanze aufgenommenen Moleküle Kalk und Phosphorsäure in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Ist der Kalkphosphorsäurefaktor hoch, so soll daraus zu schließen sein, daß die betreffende Pflanze befähigt ist, die Phosphorsäure schwerlöslicher Kalkphosphate gut auszunutzen. Ist der Faktor niedrig, so ist das Gegenteil der Fall.

Demgegenüber macht Th. Pfeiffer[10] auf die großen Widersprüche aufmerksam, die sich bei Berechnung dieses Faktors ergeben können. Er weist ferner darauf hin, daß der Kalk der wichtigste Teil der ganzen Rechnung ist. Aus den angeführten Zahlen[11] geht seiner Ansicht nach hervor, daß bei einseitiger Ernährung mit Trikalziumphosphat die Anwesenheit von Kalk im Boden die Ausnutzung des Phosphates beim Mais ganz erheblich stärker schädigte als beim Senf, und nicht wie M. von Wrangell[12] betont, daß Senf an Kalkmangel und Mais an Phosphorsäuremangel litt.

---

[1] E. A. Mitscherlich: Landw. Jahrb. 15 (1918), 473.
[2] F. A. Wyatt: Journ. Agr. Res. 6 (1916), 589.
[3] O. Fallada und I. K. Greisenegger: Oesterr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie u. Landw. 45 (1916), 117.
[4] W. Thoms und W. Freer: Journal of Ind. and Eng. Chem. 7 (1917), 1022.
[5] O. Lemmermann und A. Einecke: Landw. Jahrb. 50 (1917), 617.
[6] P. Ehrenberg: Das Kalk-Kali-Gesetz. Berlin 1919.
[7] P. Ehrenberg: a. a. O. S. 4.
[8] Elfter Bericht über die Ergebnisse der Vegetations- und Laboratoriumsversuche 1915 bis 1917, S. 50 des Supplements, Moskau 1918.
[9] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 209.
[10] Th. Pfeiffer: Die Phosphorsäurefrage, Leipzig 1923. S. 60—62.
[11] Th. Pfeiffer: a. a. O. S. 61.
[12] M. von Wrangell: Landw. Jahrb. 57 (1922), 19.

Eine eingehende Untersuchung über den Kalk-Phosphorsäurefaktor hat E. Günther[1] durchgeführt. Nach seiner Auffassung[2] kann aus der Höhe des Kalk-Phosphorsäurefaktors nur darauf geschlossen werden, ob die betreffende Pflanze einen großen Kalkbedarf hat oder nicht.

Auch Th. Remy und Weiske[3] fanden, daß das Aneignungsvermögen der einzelnen Pflanzen für die Phosphorsäure zwar ein sehr verschiedenes war, daß jedoch der Kalk-Phosphorsäurefaktor keine ausschlaggebende Bedeutung hat.

O. Lemmermann[4] sieht in dem Kalk-Phosphorsäurefaktor zur Zeit nur eine Teilerscheinung der Grundursache des verschiedenen Verhaltens von Gramineen und Leguminosen. Nach seinen Befunden kann sich das Verhältnis von Kalk : Phosphorsäure : Magnesia je nach der Düngung weitgehend verschieben.

Auch nach O. Nolte[5] bestehen unzweifelhafte Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit der Phosphorsäure und den Kalksalzen.

P. Liechti[6] weist auf die Behinderung der Phosphorsäureaufnahme durch Kalkgegenwart bei den kalkfliehenden Pflanzen hin.

Da aus der Gesamtheit der im Boden vorhandenen Stoffe, und insbesondere der Nährstoffe, die Bodenreaktion resultiert, so ist es klar, daß die Verhältnisse der einzelnen Nährstoffe zueinander weitgehende Bedeutung gewinnen können.

Der Kalk-Phosphorsäurefaktor bietet auch m. E. nichts anderes als einen Aufschluß über die Kalkaufnahme der betreffenden Pflanze, was aber gerade so gut schon aus dem Prozentgehalt in der Asche bei der Pflanzenanalyse entnommen werden kann, wie die nachfolgende Tabelle[7] zur Genüge dartut.

Setzt man in einem Bruch den Nenner gleich 1, wie man es bei der Phosphorsäure im Vergleich zum Kalk ohne weiteres tun darf (auch M. von Wrangell[8] betont, daß der Phosphorsäuregehalt der einzelnen Pflanzen nur in sehr mäßigen Grenzen, der Kalkgehalt dagegen innerhalb weit größerer Grenzen schwankt), so ergibt der derart gebildete Faktor nur einen Ausdruck für den Zähler, also in diesem Falle für den Kalk. So erübrigt es sich demnach, einen Kalk-Phosphorsäurefaktor zu berechnen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Nährstoffaufnahme der Pflanzen in hohem Grade von dem zugeführten oder vorhandenen Nährstoffen abhängt, und daß sich diese Abhängigkeit in der Zu-

---

[1] E. Günther: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (1924), 17.

[2] E. Günther: a. a. O. S. 26.

[3] Th. Remy und Weiske: Landw. Jahrb. 59 (1923), 203.

[4] O. Lemmermann: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 14—15.

[5] O. Nolte: Die Phosphorsäurefrage. Leipzig 1923. S. 103.

[6] P. Liechti: Bericht über die Tätigkeit des schweiz. agrik.-chem. Amtes Bern (1915), 735 u. 749; vgl. A. Aita: L'Italia agricola. 53. Jahrg., Nr. 10, S. 446; Ref. Biedermanns Centralbl. 47 (1918), 205.

[7] S. 86 und 87.

[8] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 246.

sammensetzung der Pflanzen ausdrückt. Auf diese Fähigkeit oder Eigenschaft der Pflanzen baut sich ein Verfahren der Bodenanalyse auf.

Je nachdem die auf dem Boden gewachsenen Pflanzen Mangel an einem Nährstoff aufweisen, glaubt man durch Zufuhr dieses Stoffes den Boden ertragsfähig zu gestalten. Demnach ist es auch möglich, daß gewisse, stark hervortretende Unterschiede in der Stoffaufnahme der Pflanzen durch die Aschenanalysen zum Ausdruck kommen. Zu diesem Zweck, und um den Kalk-Phosphorsäurefaktor an einer möglichst großen Auswahl von Pflanzen zu prüfen, habe ich die nachfolgende Tabelle zusammengestellt.

Um von vornherein die Frage nach der etwaigen, von M. von Wrangell[1] betonten Familieneigentümlichkeit offenzuhalten, sind die Pflanzen dementsprechend geordnet. Die Zahlen sind den Aschenbestimmungen von Wolff[2] entnommen, auf die sich auch von Wrangell[3] stützt. In Spalte 8 ist der Kalk-Phosphorsäurefaktor ausgerechnet. Aus besonderen, gleich noch näher zu erörternden Gründen habe ich ferner die Verhältnisse Moleküle Kieselsäure : Moleküle Phosphorsäure und Moleküle Kalk : Moleküle Phosphorsäure + Moleküle Kieselsäure bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Zahlen angeführt.

Pflanze	Fam.	K_2O	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	SiO_2	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	$\frac{SiO_2}{P_2O_5}$	$\frac{CaO}{P_2O_5 + SiO_2}$
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Rasenschmiele	Gram.	—	—	—	—	6,9	4,4	42,2	1,6	14,2	—
Wiesenf. schw.	„	—	—	—	—	6,3	3,9	39,0	1,4	14,7	—
Windhalm	„	—	—	—	—	9,8	4,2	17,1	1,1	4,1	—
Ruchgras	„	—	—	—	—	6,2	3,4	47,9	1,4	18,0	—
Franz. Raygras	„	—	—	—	—	7,0	5,3	36,4	1,9	12,3	—
Goldhafer	„	—	—	—	—	9,31	7,98	35,20	2,1	9,0	—
Zittergras	„	—	—	—	—	6,1	2,0	44,9	0,8	17,3	—
Weiche Trespe	„	—	—	—	—	5,6	2,4	34,5	1,1	14,6	—
Kammgras	„	—	—	—	—	7,7	4,6	42,0	1,5	12,9	—
Wiesenschwingel	„	—	—	—	—	7,3	5,1	41,1	1,8	13,3	—
Honiggras	„	—	—	—	—	8,18	8,48	28,84	2,6	8,2	—
Mausegerste	„	—	—	—	—	4,6	3,2	42,3	1,8	21,9	—
Taumellolch	„	—	—	—	—	7,6	4,7	49,9	1,6	15,6	—
Engl. Raygras	„	37,80	1,26	2,34	1,04	9,64	10,15	28,51	3,7	7	0,46
Jung. Raygras	„	39,48	—	2,73	0,92	9,18	11,73	26,65	3,2	6,8	—
Timotheegras	„	34,69	1,83	3,24	0,83	11,80	8,05	32,17	1,7	6,4	0,23
Knaulgras	„	32,91	4,39	2,84	1,83	7,16	6,05	32,85	2,2	10,9	0,18
Hafer[3]	„	38,06	3,13	3,08	0,56	9,88	6,39	33,91	1,6	8,1	0,18
Gerste[2]	„	25,44	0,75	3,03	0,42	10,29	5,77	49,83	1,4	11,5	0,20
Roggen	„	19,46	—	—	—	15,41	7,46	46,87	1,2	7,2	0,15
Weizen	„	27,74	1,31	2,66	0,60	7,64	3,87	49,85	1,3	15,3	0,08
Mais[3]	„	35,34	4,33	10,73	2,32	10,00	13,66	18,16	3,5	4,3	0,66
Mohar[1]	„	36,23	2,00	9,21	0,91	5,82	10,36	27,95	4,5	11,3	0,36
Zuckerrohr	„	19,46	3,12	7,58	—	6,73	7,92	43,68	3,0	15,4	0,18
Schilf	„	17,81	0,65	2,65	1,92	5.27	7,72	59,72	3,7	26,7	0,13

[1] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 93 (1920), 30.
[2] E. Wolff: Aschenanalysen v. Landw. Prod. Hohenheim 1871.
[3] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 246.

Pflanze	Fam.	K_2O	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	SiO_2	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	$\frac{SiO_2}{P_2O_5}$	$\frac{CaO}{P_2O_5 + SiO_2}$
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Rotklee[3]	Leg.	32,29	1,97	10,90	1,08	9,64	34,91	2,69	9,2	0,64	5,7
Weißklee[3]	„	21,50	7,24	9,45	2,05	12,78	30,16	4,49	6	0,82	4,6
Bastardklee[3]	„	27,67	3,04	12,49	0,38	10,16	34,01	3,96	8,5	0,91	44,55
Inkarnatklee[3]	„	23,08	8,51	6,09	1,97	7,04	31,59	16,25	11,5	5,5	1,77
Wundklee[3]	„	27,18	1,29	4,63	1,31	8,83	51,97	3,20	15	0,8	8,3
Hopfenklee[3]	„	31,23	8,17	8,43	1,31	8,20	27,70	3,46	8,5	0,98	4,25
Mittlerer Klee	„	39,81	0,95	12,35	1,02	6,60	26,95	1,32	10,4	0,48	6,95
Ital. Süßklee	„	33,42	13,01	6,53	5,86	4,63	12,73	4,50	6,9	2,2	2,1
Bokharaklee	„	44,49	2,48	7,82	–	13,93	20,77	0,66	3,8	0,11	3,45
Luzerne[1]	„	23,55	1,76	4,92	1,86	8,50	40,67	9,54	12,1	2,6	3,35
Esparsette[3]	„	28,47	3,28	6,49	1,15	9,94	36,61	7,98	9,3	1,9	3,2
Seradella[3]	„	39,10	2,08	3,41	4,43	11,11	22,34	8,63	5,1	1,8	1,82
Grünerbse[3]	„	37,19	3,69	10,16	0,85	10,95	25,05	1,28	5,8	0,27	4,5
Grünwicke[3]	„	35,12	4,19	8,14	1,99	11,06	29,18	1,87	6,7	0,4	4,8
Lupinenheu	„	23,30	7,22	9,50	2,80	16,99	25,65	7,00	3,8	0,9	2,0
Ackerspörgel	Cary	34,99	8,07	12,11	–	14,74	19,16	1,46	3,3	0,23	–
Buchweizen[3]	Poly	30,87	2,36	13,24	1,45	6,10	40,41	1,09	16,8	0,42	12,0
Grünraps	Cru.	33,19	3,32	3,98	1,17	11,12	22,00	4,74	5,0	1	2,5
Ackersenf	„	–	–	3,62	–	12,18	33,71	–	7,1	–	–
Hanf	Mor.	35,21	–	3,52	2,30	4,53	42,54	7,06	23,7	3,6	5,1
Lein	Lin.	11,78	11,82	9,38	–	13,05	14,85	25,83	2,9	4,6	0,52
Baumwolle	Malv.	32,96		12,93	9,69	12,39	23,08	2,94	4,7	0,5	3,15

(1) Anfang der Blüte. (2) Ende der Blüte. (3) In der Blüte.

Schon bei oberflächlicher Betrachtung der Analysenzahlen (Spalte I bis VII) fällt einem unbedingt auf, daß die Zahlen für K_2O, Na_2O, MgO, Fe_2O_3 und P_2O_5 keine grundsätzlichen Verschiedenheiten heiten aufweisen. Diese Prozentgehalte schwanken zwar teilweise recht erheblich, zeigen aber diese Abweichungen bei sämtlichen aufgeführten Pflanzen. Die Leguminosen bekunden bei Na_2O, MgO und Fe_2O_3 in etwas die ihnen eigene Fähigkeit, die Bodenbestandteile besser auszunutzen als die Gramineen. Jedoch fallen diese Zahlen nicht so sehr ins Gewicht. Dementsprechend boten auch die Verhältnisse Magnesia : Phosphorsäure und Eisenoxyd : Phosphorsäure keinerlei Anhaltspunkte. Grundsätzliche Verschiedenheiten treten erst im Kalkgehalt zutage. Es offenbart sich in diesen Zahlen für die Gramineen ein niedriger und für die Nicht-Gramineen ein hoher Kalkgehalt.

Der Kieselsäuregehalt dagegen zeigt ein ganz anderes Bild. Alle Gramineen weisen einen sehr hohen Kieselsäuregehalt auf, der in seiner Höhe ungefähr dem Kalkgehalt der Nicht-Gramineen entspricht. Die Nicht-Gramineen verhalten sich gerade umgekehrt. Sie haben einen sehr niedrigen Kieselsäuregehalt. Nur der Inkarnatklee macht eine Ausnahme. Dieser Befund läßt sich in folgendem Satz kurz zusammenfassen:

Während die Gramineen bei niedrigem Kalkgehalt einen hohen Kieselsäuregehalt haben, verhalten sich die Nicht-Gramineen umgekehrt. Bei hohem Kalkgehalt weisen sie einen niedrigen Kieselsäure-

gehalt auf. Kalk und Kieselsäure stehen also bei den Gramineen im umgekehrten Verhältnis wie bei den Nicht-Gramineen.

Aus dieser Feststellung darf m. E. der Schluß gezogen werden, daß einer der grundlegenden Unterschiede in dem Verhalten von Gramineen und Nicht-Gramineen in dem verschiedenen Verhalten dieser Pflanzen gegenüber Kalk und Kieselsäure zu suchen ist.

Tatsächlich ergibt der Kieselsäure-Phosphorsäurefaktor das Spiegelbild zu dem Kalk-Phosphorsäurefaktor, wie nach dem Vorhergesagten auch kaum anders zu erwarten war. Diesmal weisen die Gramineen den hohen, die Nicht-Gramineen den niedrigen Faktor auf. Jedoch kann man diese Abhängigkeit auch bei dem Kieselsäure-Phosphorsäurefaktor gerade so gut, oder sogar noch besser, den Analysenzahlen entnehmen. Auch das Verhältnis von Kalk : Phosphorsäure + Kieselsäure bietet den gleichen Anblick.

Der Unterschied zwischen Gramineen und Nicht-Gramineen beruht m. E. nicht in dem Verhalten dieser Pflanzen gegenüber der Phosphorsäure der schwerlöslichen Kalkphosphate, sondern vielmehr in ihrem Verhalten gegenüber dem Kalk dieser Verbindungen. Bei der Aufnahme der Phosphorsäure aus Rohphosphaten handelt es sich in erster Linie um die Lösung des Kalkes. In der Aufnahme der durch diesen Prozeß leichter löslich gewordenen Phosphorsäure kann wohl kaum ein Unterschied bestehen.

So schreibt Th. Tschirikow[1] mit Recht, daß die Pflanzen, welche das Ca-Ion energischer aufnehmen, auch die schwerlöslichen Phosphate des Kalzium leichter ausnutzen als Pflanzen, welche weniger Kalzium aufnehmen.

Bis zu welchem Grade die Ausnutzung der schwerlöslichen Kalkphosphate von der Aufnahme des Kalks durch die Pflanzen abhängig ist, zeigt m. E. Tschirikow[2] an einem seiner Versuche. In Gegenwart von Kalziumnitrat oder anderen Kalksalzen nahm die Gerste die Phosphorsäure des Phosphorits nicht auf. Wurde dagegen der Phosphorit isoliert (Methode der isolierten Ernährung), so nutzte die Gerste die Phosphorsäure dieses Rohphosphats in einem bedeutenden Grade aus. D. h. aber, daß auch die Gerste dem Phosphorit das Kalzium und damit auch die Phosphorsäure zu entziehen vermag, wenn ihr die Möglichkeit genommen wird, ihren Kalkbedarf aus anderen leichtlöslichen Kalksalzen zu decken.

An dieser Stelle möchte ich ein Versuchsergebnis von Mitscherlich[3] erwähnen, welches auch von Wrangell[4] mit in ihre Betrach-

---

[1] F. W. Tschirikow: Journal für exper. Landw. 17, Heft 4 (1916); Ref. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (A) (1924), 116.

[2] Th. W. Tschirikow: Journal für exper. Landw. 1 (1914), 64. Ref. Biedermanns Centralbl. 44 (1915), 67.

[3] E. A. Mitscherlich: Landw. Jahrb. 53, 507.

[4] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 46 (1920), 249.

tungen hineingezogen hat. Die Hafererträge in Gramm als Funktion der Phosphorsäuredüngung bei verschiedener Kalkdüngung waren folgende:

Düngemittel g		ohne Kalkdüngung	mit Gipsdüngung	mit Kalksalpeterdüngung
0,000		11,7 ± 0,3	12,6 ± 0,5	9,7 ± 0,1
Trikalziumphosphat	0.25	41,7 ± 0,6	11,2 ± 0,2	10,3 ± 0,3
	0,65	57,4 ± 0,6	56,1 ± 0,7	14,0 ± 0,5
	4,00	79,4 ± 0,8	79,1 ± 1,1	28,3 ± 0,9
Thomasmehl	0.50	34,5 ± 1,5	33,6 ± 0,7	13,5 ± 0,7
	1,30	65,0 ± 3,1	57,9 ± 0,9	31,4 ± 1,5
Angaurphosphat	3.70	49,9 ± 1,8	50,6 ± 0,7	9,5 ± 0,6
	9,60	54,8 ± 0,9	52,2 ± 0,9	11,5 ± 0,5

M. von Wrangell[1] schließt aus diesen Zahlen, daß die Phosphorsäureaufnahme aus den schwerlöslichen Phosphaten durch den Hafer nur bei gleichzeitiger starker Kalkaufnahme möglich ist. Die Nebendüngung mit Kalksalpeter verursacht ein vollkommenes Versagen der Phosphatdüngung. „Die Pflanze deckt eben ihr Kalkbedürfnis leicht durch die freien, in der Lösung vorhandenen Ca-Ionen des Kalksalpeters." — „Auf diese Weise muß natürlich die Verwertung der unlöslichen Kalkphosphate zurückgedrängt werden."

Auch aus diesem Versuch Mischerlichs geht m. E. deutlich hervor, daß der Hafer sehr wohl befähigt ist, die schwerlöslichen Phosphate auszunutzen, wenn keine Kalkdüngung verabfolgt wurde. Die gute Ausnutzung der Phosphate bei Gegenwart von Gips wird seinen Grund in dem Auftreten saurer Reaktion haben.

Pflanzen mit hohem Kalkbedarf, wie Erbse, Buchweizen und Lupine, werden nach Angabe von Tschirikow[2] durch die Anwesenheit von Kalziumsalzen in ihrer Phosphoritausnutzung viel weniger gestört.

Vielleicht ließe sich auch auf diese Weise die Beobachtung von Gedroiz[3] zum Teil erklären, wonach ein mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschener Boden bei Hafer eine wesentlich günstigere Ausnutzung des Phosphorits zeigte als unbehandelte gleichartige Erde. Der Mangel an Kalk in dem ausgewaschenen Boden zwingt möglicherweise den Hafer dazu, seinen Kalkbedarf dem Phosphorit zu entnehmen. Allerdings mag auch der mit kohlensaurem Wasser ausgewaschene Boden sauer reagiert und so Phosphorit in gewissem Umfange aufgeschlossen haben.

Das gleiche Verhalten zeigen, wie oben erwähnt, auch die an Basen ungesättigten Böden.

Die ganze Frage nach der Ausnutzung schwerlöslicher Kalkphosphate ist m. E. nur eine Frage nach der Ausnutzung des Kalkes durch die Pflanzen. Die Nicht-Gramineen sind durch ihren hohen

[1] M. von Wrangell: a. a. O.

[2] Tschirikow: Journal für exper. Landw. 17, Heft 4 (1916); Ref. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 (A) (1924), 116.

[3] K. K. Gedroiz: Journal für exper. Landw. 12 (1911), 817.

Kalkbedarf besser befähigt, den Kalk und damit auch die Phosphorsäure aus diesen Verbindungen zu entnehmen als die Gramineen, die im Verhältnis nur wenig von dieser Base gebrauchen können.

Betrachtet man von diesem Gesichtspunkt aus die in der voranstehenden Tabelle angeführten Zahlen, so fallen in etwa die Prozentgehalte für Raygras auf. Dem höheren Kalkgehalt entspricht ein niedrigerer Kieselsäuregehalt. Mais und Mohar bekunden dasselbe Verhältnis. Tatsächlich fand C. Schreiber[1] für Mohar und noch mehr für Mais eine gute Ausnutzung der Rohphosphate im Vergleich zu den übrigen Gramineen.

Von den Nicht-Gramineen geben die Leguminosen ein ziemlich einheitliches Bild. Selbst die kalkfeindliche Lupine zeigt einen Kalkgehalt, der vollkommen in den Rahmen der übrigen Leguminosen hineinpaßt.

Eine berechtigte Ausnahme bilden die Zahlen für den Lein. Er zeigt einen niedrigen Kalk- und einen hohen Kieselsäuregehalt und würde somit mit den Gramineen übereinstimmen. Doch beansprucht der Lein nicht nur in dieser Tabelle eine Ausnahmestellung, sondern er nimmt sie auch tatsächlich insofern ein, als sein Verhalten gegen Kalk ganz auffällig ist.

P. Ehrenberg[2] hält den Lein für ziemlich kalkempfindlich[3]. Auch bei nicht veröffentlichten Versuchen erhielt er durch Kalkdüngung zu Lein in Gefässen ein Sinken der Ernte um etwa die Hälfte[4].

M. von Wrangell[5] dagegen glaubt aus dem Verhalten des Leins gegenüber saurer Nebendüngung auf Säureempfindlichkeit schließen zu müssen.

Um das Verhältnis von Kalk und Kieselsäure zu Phosphorsäure auch an Pflanzen zu prüfen, deren Aschenzusammensetzung nicht durch Düngung oder andere Kulturmaßnahmen nach irgendeiner Seite verschoben worden ist, habe ich eine Anzahl Unkräuter zusammengestellt und zum Vergleich aus diesen Zahlen die Verhältnisse Kalk : Phosphorsäure und Kieselsäure : Phosphorsäure berechnet und in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Unkräuter zeigen im allgemeinen das Verhalten der Nicht-Gramineen, wenn auch im einzelnen die Faktoren stärker voneinander abweichen.

Familieneigentümlichkeiten im von Wrangellschen Sinne lassen sich bei der Aufnahme der Nährstoffe wohl kaum nachweisen. Uebereinstimmung herrscht nur in der zu der Gruppe der Monokotyledonen gehörigen Ordnung der Glumifloren, die sich aus den Familien der Cyperaceen und Gramineen zusammensetzt. Die zu derselben Gruppe

[1] C. Schreiber: Pouvoir dissolvant des diverses plantes pour le phosphate minéral par Constant Schreiber, Louvain 1897; Ref. Biedermanns Centralbl. 26 (1897), 804; vgl. D. Prjanischnikow: Die Düngelehre, Berlin 1923, S. 277.

[2] P. Ehrenberg: Das Kalk-Kali-Gesetz. Berlin 1919. S. 88.

[3] P. Ehrenberg: a. a. O.

[4] Nach mündlichen Mitteilungen.

[5] M. von Wrangell: Landw. Vers.-Stat. 96 (1920), 25.

Pflanze	Familie	MgO	P_2O_5	CaO	SiO_2	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	$\frac{SiO_2}{P_2O_5}$
Fetthenne	Crassulac	6,1	8,4	36,5	6,3	11	1,7
Storchschnabel	Geraniace	12,2	16,4	27,0	5,6	4,2	0,8
Vergißmeinnicht	Boraginee	4,5	6,3	32,0	19,5	14,0	7,3
Gauchheil	Primulace	6,4	11,0	20,6	10,8	4,8	2,3
Sauerampfer	Polygenace	13,4	13,9	20,1	11,5	3,7	2,0
Vogelwicke	Caryophyl	21,8	7,0	14,0	3,6	5,1	1,2
Ehrenpreis	Scrofular	9,5	10,9	24,4	11,3	5,7	2,4
Kreuzkraut	Composite	9,2	8,5	18,0	4,3	6,4	1,4
Heidelbeere	Ericacee	12,5	9,6	27,6	6,6	7,2	1,6
Schafgarbe	Composite	3,32	7,87	14,79	10,95	4,8	3,3
Hundspetersilie	Umbellife	11,36	11,88	30,73	13,14	6,5	2,6
Odermennig	Rosacee	5,37	10,16	29,53	29,07	7,4	6,8
Kornrade	Carypphyl	7,77	9,48	37,03	3,02	9,9	0,7
Kriech. Gunsel	Labiate	10,70	5,46	23,73	8,61	11,1	3,7
Kalkboden, desgl. Tonbod.	—	5,43	5,51	15,70	21,71	7,2	9,2
Sandkraut	Labiate	9,33	14,39	8,86	5,05	1,6	0,8
Aronsstab	Aracee	10,34	7,61	34,85	4,62	11,5	1,5
Tollkirsche	Solanacee	6,47	7,86	15,35	5,88	5,0	1,7
Kaktus	Cactacee	7,75	7,26	10,65	16,49	3,7	5,3
Hirtentäschlkr.	Crucefere	6,97	13,80	23,20	10,41	4,3	1,8
Distel	Composite	5,0	6,10	47,13	3,89	19,6	1,5
Kornblume	„	5,46	9,23	18,56	3,95	5,0	1,0
Flockenblume	„	6,22	9,09	22,41	19,22	6,3	5,0
Schöllkraut	Papaverac	3,79	2,71	32,74	4,77	30,8	4,2
Gänsefüßchen	Chenopodia	7,15	7,98	28,28	1,65	9,0	0,5
Saatwucherblume	Composite	5,60	11,33	11,51	12,24	2,6	2,6
Schierling	Umbellife	8,39	9,31	26,44	2,62	7,1	0,6
Ackerwinde	Conwolwul	7,7	18,6	26,2	12,8	3,6	1,6
Lerchensporn	Papaverac	7,63	9,51	8,43	36,40	2,2	9,0
Stechapfel (Sam).	Solanacee	17,56	34,72	4,11	5,21	0,3	0,3
Fingerhut	Scrofular	6,53	2,38	15,67	12,78	16,4	12,4
Erica vulgaris	Ericacee	8,39	0,61	26,49	29,78	11,6	123
Erica Dolomit	„	8,03	4,01	33,48	32,72	21,4	19,3
Erica Liassandst.	„	6,67	5,30	15,56	30,94	7,5	13,8
Erica Tonboden	„	6,70	10,89	12,02	48,08	2,8	10,5
Erica Tetralix	„	4,94	3,86	16,27	48,35	10,7	29,6
Ackerschachtelh.	Equisetac	2,84	2,79	17,20	41,73	15,3	34,5
Stranddistel	Umbellifer	6,34	4,92	22,52	3,68	11,5	1,8
Wolfsmilch	Euphorbiac	6,36	6,94	24,30	14,16	8,8	4,8
Fenchel	Umbellifer	4,79	8,63	15,39	21,58	4,5	6,0
Labkraut	Rubiacee	4,61	8,11	26,60	12,18	8,3	3,5
Färbeginster	Leguminose	10,41	9,07	16,64	5,86	4,6	1,5
Löwenzahn	Composite	8,38	7,84	19,96	7,01	6,5	2,0
Weiße Lilie	Liliacee	6,37	10,30	16,35	13,28	4,0	3,0
Leinkraut	Scrophular	12,33	18,54	37,35	8,50	5,1	1,0
Kamille	Composite	5,99	7,59	23,22	2,01	8,0	0,6
Hauhechel	Leguminose	16,97	10,06	26,49	6,15	5,6	1,4
Spitzwegerich	Plantaniga	4,10	8,28	22,22	2,77	6,8	0,8
Scharf. Hahnenfuß	Ranunculac	6,78	7,94	25,90	7,68	8,2	2,0
Sauerampfer	Polygonac	8,30	11,25	31,66	7,97	7,1	1,8
Ackersenf	Crucifere	3,62	12,18	33,71	—	7,1	—
Bittersüß	Solanacee	8,44	8,14	12,10	18,07	3,8	5,2
Besenginster	Leguminose	11,29	3,46	20,15	17,25	15,0	11,9
Huflattich	Composite	8,86	4,44	21,10	—	12,0	—
Stechginster	Leguminose	11,55	18,63	9,07	26,11	2,6	7,1
Quecke	Graminee	0,05	12,33	7,28	32,49	1,5	6,3
Riedgräser	Cyperaceen	4,25	7,03	5,91	31,31	2,1	10,6
Simse	„	5,43	7,71	7,46	21,06	2,5	6,4
Scharfe Segge	„	—	8,05	8,30	17,53	2,6	5,1
Gemeine Segge	„	—	7,86	11,20	53,25	3,6	16,0
Carex stricta	„	—	10,56	3,61	13.69	0,9	3,1
Wollgras	„	—	13,93	7,89	10,88	1,4	1,8

gehörigen Liliaceen (Ordnung Liliifloren), Araceen und Najadaceen (Ordnung Spadicifloren) zeigen jedoch in bezug auf Kalk und Kieselsäure nach den vorliegenden Analysen ein ganz anderes Verhalten. Es läßt sich daher wohl kaum eine andere Trennung als Gramineen und Nicht-Gramineen oder besser Glumifloren und Nicht-Glumifloren einigermaßen aufrechterhalten.

Die oben angeführten Analysen zeigen mit großer Eindeutigkeit, daß vor allem die landwirtschaftlichen Nutzgewächse eine gewisse Abhängigkeit von Kalk und Kieselsäure aufweisen.

Für den Kalk ist die unbedingte Notwendigkeit für den Aufbau der Pflanzen festgestellt. Es ist unmöglich, daß sich eine Pflanze auch nur über das erste Jugendstadium hinaus entwickeln kann, wenn ihr nicht genügende Mengen leichtlöslicher Kalksalze zur Verfügung stehen.

Das Gegenteil ist aber für die Kieselsäure nachgewiesen. Es ist durchaus möglich, selbst kieselsäurereiche Pflanzen in Nährlösungen zur vollsten Entwicklung zu bringen, wenn man ihnen die Kieselsäure gänzlich vorenthält. So gelang es, mit Hilfe der Wasserkultur, normalgebildete Maispflanzen zu erziehen, deren Asche nicht ein Prozent Kieselsäure enthielt, während man unter gewöhnlichen Nährungsverhältnissen durchaus 20% Kieselsäure in der Asche der genannten Pflanzen findet. Ganz dieselben Resultate hat man für noch siliziumreichere Gramineen, für Weizen, Hafer und Gerste erhalten, und so scheint der Satz von der Entbehrlichkeit des in Rede stehenden Grundstoffes wenigstens für die höheren Pflanzen ein ziemlich allgemeiner zu sein[1].

Es fragt sich nun, worin eigentlich die Rolle der Kieselsäure bei der Ernährung der Pflanzen besteht, wenn sie bei dem Aufbau derselben entbehrlich ist.

Ich glaube an dieser Stelle auf die neuesten Arbeiten von O. Lemmermann und Mitarbeiter[2], über die ertragsteigernde Wirkung der Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäureernährung, übergehen zu müssen. Es konnte festgestellt werden, daß geeignete Siliziumverbindungen, insbesondere kolloide Kieselsäure, imstande sind, die Erträge wesentlich zu steigern, wenn die Pflanzen auf Quarzsand wuchsen und ihnen ungenügende Phosphorsäuremengen zur Verfügung standen. Diese ertragssteigernde Wirkung zeigte sich bei allen untersuchten Pflanzen, wobei Siliziumgehalt und Familienzugehörigkeit keine Rolle spielten. Allerdings trat diese Wirkung der Kieselsäure nur bei Phosphorsäure in Erscheinung. Bei Kalium und Stickstoff war dieselbe wirkungslos.

Nach Lemmermann[3] „wirkt die Kieselsäure vom ernährungsphysiologischen Standpunkte aus nicht phosphorsäuresparend, wohl aber

[1] A. Meyer: Agrik-Chemie, Heidelberg 1905, Bd. I, S. 273.

[2] O. Lemmermann, H. Wießmann: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 1 [A] (1922), 185; 3 [B] (1924), 185; 4 [A] (1925), 265.

[3] O. Lemmermann: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 4 (1925), 309.

vom düngertechnischen Standpunkt aus, insofern, als durch eine Beigabe von SiO_2 die Aufnahme und Ausnutzung der Düngephosphorsäure erhöht werden kann, so daß geringere Phosphorsäuremengen in der Düngung ausreichen, um unter Mitwirkung der Kieselsäure dieselben Erntemengen hervorzubringen, die ohne Kieselsäure nur durch höhere Phosphorsäuregaben zu erzielen sind". Th. Pfeiffer[1] glaubt auf eine ähnliche Erscheinung wie bei dem Ersatz des Kalis durch das Natron schließen zu können. Die anorganischen Salze der Phosphorsäure werden in den Stengeln und Blättern durch solche der Kieselsäure, an der sie allgemein mehr oder weniger reich sind, zum Teil ersetzt, wodurch eine Ersparnis an Phosphor zugunsten der Körnererzeugung eintreten kann.

Auch Mitscherlich[2] erklärt die ertragssteigernde Wirkung der Kieselsäure für eine Parallele zu der Wirkung von Natron auf Kali.

Der Schlüssel zur Lösung dieser wichtigen Frage liegt vielleicht in den Untersuchungen über den Kieselsäuregehalt der Thomasschlacken und anderer kieselsäurehaltiger Düngemittel. Lemmermann hat m. E. in richtiger Erkenntnis Versuche in dieser Richtung durchgeführt[3].

Er fand, daß durch 0,1 g Phosphorsäure, gegeben in Form von Dikalziumphosphat, das frei von Kieselsäure war,

von Superphosphat, das 2,41% Kieselsäure enthielt,
„ Thomasmehl, das 6,35% „ „
„ Rhenaniaphosphat, das 21,00% „ „

folgende Mehrerträge gegenüber der phosphorsäurefreien Düngung erzielt wurden.

Dikalziumphosphat	Superphosphat	Thomasmehl	Rhenaniaphosphat
10,35 g	12,06 g	16,70 g	18,03 g

„Es lag nun nahe, zu versuchen, Thomasmehl mit Kieselsäure anzureichern und zu ermitteln, ob dadurch die Ausnutzung der Thomasmehlphosphorsäure verbessert werden kann."

Die angereicherter Thomasmehle zeigten folgende Zusammensetzung:

	Gesamt-P_2O_5 %	Zitronensäure-lösliche P_2O_5 %	SiO_2 %
Thomasmehl I (normal) . .	21,67	19,06	4,65
„ III	21,26	20,67	10,80
„ V	16,30	15,94	14,64

Es gelangten von diesen Präparaten Mengen zur Anwendung, die 0,1 g Phosphorsäure entsprachen, wobei der Gehalt an Gesamt-

[1] Th. Pfeiffer: Mitteilungen der Deutsch. Landw. Ges. 38 (1923), 196.
[2] A. E. Mitscherlich: Georgine 51 (1922), 517.
[3] O. Lemmermann und Mitarbeiter: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 [B] (1924), 195, 196.

phosphorsäure zugrunde gelegt wurde. An zitronensäurelöslicher Phosphorsäure wurde demnach gegeben im

Thomasmehl I . . . . 0,088 g Phosphorsäure
„ III . . . 0,097 g „
„ V . . . . 0,098 g „

Der Boden erhielt auf diese Weise folgende Mengen Kieselsäure:

Thomasmehl I . . . . 0,021 g Kieselsäure
„ III . . . 0,051 g „
„ V . . . . 0,090 g „

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

	Phosphorsäure-gabe g	Kieselsäure-gabe g	Mittelerträge an Trockensubstanz g
Thomasmehl I	0,1	0,021	7,96
„ III	0,1	0,051	12,62
„ V	0,1	0,090	14,25

„Demnach haben die kieselsäurereichen Thomasmehle III und V höhere Erträge geliefert als das kieselsäureärmere Thomasmehl I. Da jedoch die Phosphorsäure im Thomasmehl III auch eine größere Zitronensäurelöslichkeit besitzt als die des normalen Thomasmehles I, so kann die Ertragssteigerung mit Sicherheit nicht allein auf den höheren Kieselsäuregehalt zurückgeführt werden. Wohl ist aber anzunehmen, daß die Kieselsäure den größeren Anteil an der Ertragssteigerung hat. Zu einer solchen Annahme halten wir uns einmal auf Grund des Versuches mit dem Thomasmehl V berechtigt. Dieses Thomasmehl vermochte die Erträge gegenüber Thomasmehl III noch zu steigern, obwohl bei beiden mit den gleichen Mengen an Gesamtphosphorsäure auch die gleichen Mengen an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure zugeführt wurden. Zweitens ist die Steigerung durch Thomasmehl III gegenüber Thomasmehl I viel größer als es dem Verhältnis der mehr zugeführten zitronensäurelöslichen Phosphorsäure entspricht[1].“

Aus diesen Ergebnissen geht einwandfrei hervor, daß nicht nur der Gehalt an Kalk und Phosphorsäure von Bedeutung ist, sondern daß auch der Kieselsäuregehalt in weitgehendstem Maße Berücksichtigung finden muß. Bereits B. Tacke[2] weist auf diese Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Phosphorsäure und dem Gehalt der Thomasschlacken an Kieselsäure hin und betont, daß es nicht ausgeschlossen ist, durch Anreichern der Schlacke mit Kieselsäure die Löslichkeit der Phosphorsäure zu erhöhen.

Dieser Zusammenhang zwischen Phosphorsäure und Kieselsäure findet seinen Ausdruck in einer ganzen Reihe von Patenten, die den

[1] O. Lemmermann und Mitarbeiter: a. a. O.
[2] B. Tacke: Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur 12 (1894), 348.

Zweck verfolgen, durch Zusatz von Kieselsäure in Form von Sand zu der feurig-flüssigen Schmelzmasse die Löslichkeit des Thomasmehls erheblich zu steigern.

Auf diese Weise ist eine Erhöhung der Zitronensäurelöslichkeit der Thomasmehlphosphorsäure bis auf 98,5% möglich.

Ueber die Formen der Phosphorsäure im Thomasmehl besteht noch keine Gewißheit. Nach A. Meyer[1] „dürfte meist der Thomasmehlphosphorsäure die Formel $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ zugeschrieben werden".

Wenn auch über die Gesamtkonstitution des Thomasmehles noch nicht in allen Teilen Klarheit herrscht, so ist man doch über die Verbindungen unterrichtet, die der Erhöhung der Zitronensäurelöslichkeit der Thomasschlacken durch Sandzuschläge zugrunde liegen. Im Jahre 1910 gelang es H. Blome[2] diese Wirkung der Kieselsäure vollständig aufzuklären und nachzuweisen, daß der Träger der Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke die Verbindung $5\ CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ ist.

Es besteht somit kein Zweifel, daß zwischen der Löslichkeit des Thomasmehles durch Zitronensäure bzw. durch die Pflanzen und dem Kieselsäuregehalt der Schlacken eine tiefgehende Abhängigkeit herrscht.

Auch bei dem Rhenaniaphosphat, welches durch Glühen eines Gemisches von Rohphosphaten mit Phonolith bei Weißgluthitze gewonnen wird, ist nach F. Mach[3] die Phosphorsäure aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Doppelverbindung von SiO_2 und P_2O_5 mit CaO, K_2O und Na_2O in Form von sogenanntem Silikophosphat vorhanden.

Nach Th. Remy und Weiske[4] kommt dieses Phosphat in seiner Wirkung und Ausnutzung der Phosphorsäure dem Thomasmehl vollständig gleich, und zwar sowohl bei Pflanzen mit schwachem wie mit starken Ausnutzungsvermögen.

Die Kieselsäure ruft allem Anschein nach auch beim Phosphorit dieselbe Wirkung der Erhöhung der Zitronensäurelöslichkeit hervor und macht die Phosphorsäure auch den Gramineen gut zugänglich.

Bei dieser Wirkung handelt es sich nicht um Kieselsäure schlechthin, sondern um ganz bestimmte Formen. Darauf hat bereits A. Jung[5] hingewiesen. Er fand, daß Flußspatzusatz die Zitronensäurelöslichkeit erheblich verschlechtert und auch die im Kalk enthaltene Kieselsäure nicht dieselbe Wirkung ausübt, wie die aus dem Silizium des Roheisens entstehende gleiche Menge Kieselsäure.

Auch O. Lemmermann[6] betont die Unterschiede zwischen Elmosol (Kieselsäure kolloidal gelöst) und amorpher Kieselsäure, welche beide

---

[1] A. Meyer: Agrik-Chemie, Heidelberg 1924, Bd. II, 2, S. 137.
[2] H. Blome: Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke. Dissertation, Berlin 1910.
[3] F. Mach: Bad. Landw. Wochenblatt 1916, Nr. 51.
[4] Th. Remy und Weiske: Landw. Jahrb. 59 (1923), 203.
[5] A. Jung: Stahl und Eisen 34 (1914), 1593.
[6] O. Lemmermann: a. a. O. S. 193.

eine gute Wirkung zeigten, im Gegensatz zu einem Silikatpräparat, das sogar den Pflanzenertrag herabsetzte.

Ferner prüfte C. I. Schollenberger[1] den Einfluß der in verschiedener Form gegebenen Kieselsäure, und zwar auf einem sauren Lehmboden mit und ohne Zudüngung von Kalziumkarbonat, Rohphosphat und löslichem Kalziumphosphat. Als Versuchspflanzen dienten Sojabohne, Hafer und Buchweizen. Die Versuche wurden in Töpfen ausgeführt. Die Kieselsäure, welche in Form einer Mischung von lufttrockener, wasserhaltiger und dialysierter Kieselsäure, Hochofenschlacke, Kalzium- und Natriumsilikat gegeben war, wurde tatsächlich auch von den Pflanzen aufgenommen, was aus der Zunahme der Ernteprodukte an Kieselsäure ersehen werden konnte. Der Buchweizen zeigte die geringste Reaktion auf Kieselsäuregaben in verschiedener Form, der Hafer die größte. Eine Zugabe von Kalziumkarbonat scheint allgemein die von den Pflanzen aufgenommene Kieselsäuremenge herabzudrücken. Die in der gemahlenen Hochofenschlacke enthaltenen Basen sind ebenso wie die Kieselsäure für die Pflanzen leicht aufnehmbar, was aber nach Ansicht von Schollenberger nicht als einwandfreier Beweis dafür angesehen werden kann, daß durch die Zugabe von Kieselsäure die Phosphorsäureaufnahme der Pflanzen aus Rohphosphaten gesteigert wird. Bis auf den Buchweizen zeigten sich die Pflanzen gegenüber dem Kalziumsilikat als Kieselsäurequelle sehr dankbar. Es hatte auch den Anschein, als ob diese Form der Kieselsäure die meisten Pflanzen befähigt, größere Mengen Phosphorsäure aufzunehmen, wenn diese als Rohphosphatphosphorsäure gegeben wurde.

Vergleicht man die in der Tabelle[2] angegebenen Prozentgehalte des Buchweizens mit dem abweichenden Verhalten dieser Pflanzen in den Versuchen von Schollenberger, so fällt einem der Zusammenhang ohne weiteres auf. Der geringsten Reaktion auf die verabfolgten Kieselsäuregaben in verschiedenen Formen entspricht auch der äußerst geringe Kieselsäuregehalt in der Analyse (1,09). Der Kalkgehalt zeigt dagegen einen verhältnismäßig sehr hohen Wert (40,41). Im Gegensatz zum Buchweizen zeigte der Hafer bei den genannten Versuchen die größte Reaktion auf Kieselsäuredüngung, was wiederum den Zahlen der Tabelle durchaus entspricht.

Auffallend ist weiter der erwähnte Zusammenhang zwischen Kalziumkarbonat und Kieselsäure, dergestalt, daß die Zugabe von Kalziumkarbonat die Menge der aufgenommenen Kieselsäure herunterzudrücken scheint.

Von weiterer Bedeutung ist das Verhalten der Kieselsäure zu den leichtlöslichen Phosphaten. Diese Topfversuche, bei welchen den Pflanzen lösliche Phosphorsäure und verschiedene Formen von Kieselsäure gegeben waren, ergaben keinen Anhalt für eine Steigerung der Phosphorsäureaufnahme durch Kieselsäure.

[1] C. I. Schollenberger: Soils Science XIV, Nr. 5 (1922), S. 347; Ref. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 3 [A] (1924), 117.
[2] S. 86 und 87.

War dagegen der Boden die einzige Phosphorsäurequelle, so ergab die Mehrzahl der Töpfe, welche Kieselsäure in irgendeiner Form und außerdem noch Kalziumkarbonat enthielten, eine Erhöhung der Erntemengen und des Phosphorsäuregehaltes in der Ernte, im Vergleich zu den Töpfen, denen nur Kalziumkarbonat zugesetzt worden war. M. E. hat also in diesen Versuchen die Kieselsäure die Aufnahme der Bodenphosphorsäure erhöht.

Den gleichen Befund zeigen die von O. Lemmermann[1] angeführten Versuche aus Rothamsted.

Auch bei den Versuchen von C. I. Schollenberger über die Wirkung gleicher Mengen Hochofenschlacke, denen präzipitiertes Kalziumsilikat und Kalziumkarbonat allein und mit Mischungen von Handelsdünger zugegeben waren, zeigten die mit Silikaten versehenen Töpfe durchaus größere Erntemengen als diejenigen der Kontrolltöpfe ohne Kieselsäure oder nur mit Kalziumkarbonat.

Die Kieselsäure übt also eine ertragssteigernde Wirkung aus, und zwar dann, wenn die Phosphorsäure in schwerlöslicher Form vorliegt oder in unzureichenden Mengen vorhanden ist. Es ist anzunehmen, daß die Kieselsäure mit den Phosphaten des Bodens und den Düngerphosphaten Verbindungen eingeht, die den Pflanzen leichter zugänglich sind als die Phosphate allein[2]. Dies trifft besonders für die Gramineen zu. Wenn diese Pflanzen auch die Kieselsäure zu ihrem Aufbau nicht unbedingt benötigen, wie aus den erwähnten Versuchen mit Nährlösungen hervorgeht, so darf doch nicht angenommen werden, daß sie die Kieselsäure auch bei ihrem Wachstum auf gewöhnlichem Boden entbehren können.

---

[1] O. Lemmermann und H. Wießmann: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 1 [A] (1922), 185.

[2] Es sind auch noch andere Erklärungen angeführt worden.

*

Lebenslauf.

Ich, Kurt Karl Lebus wurde am 4. Juni 1898 in Görlitz geboren. Nach Besuch der Oberrealschulen in Mülheim am Rhein und Hagen i. W. bestand ich Ende 1916 in Leipzig die Reifeprüfung. Nach beendeter Militärzeit studierte ich an den Universitäten Göttingen, Königsberg und Breslau Landwirtschaft.